

TRAITÉ COMPLET
D'ANALYSE CHIMIQUE
APPLIQUÉE AUX
ESSAIS INDUSTRIELS

AVIS DE L'ÉDITEUR

La deuxième édition française, entièrement refondue, du *Traité d'analyse chimique appliquée aux essais industriels* de J. Post et B. Neumann comprendra deux volumes grand in-8° d'environ 900 pages chacun, avec de nombreuses figures ; elle sera publiée en huit fascicules se vendant séparé ment et renfermant, autant que possible, un groupe d'industries ayant entre elles certaines analogies.

Le *tome premier* contiendra :

Premier fascicule

1. Eau et eaux résiduaires . . . Dr *J. H. Vogel.*
2. Combustibles . . . . Dr *H. Langbein.*
3. Pyrométrie. . . . . Dr *B. Neumann.*
4. Gaz des fumées, gaz de chauffage, gaz des moteurs et gaz des mines . . . Dr *B. Neumann.*

Paru, prix 6 fr. 50.

Deuxième fascicule

5. Gaz d'éclairage . . . Dr *J. Becker.*
6. Carbure de calcium et acétylène. . . . . Dr *J. H. Vogel.*
7. Pétrole, huiles de goudron, paraffine, cire minérale, huiles de graissage, asphalte. Drs *C. Engler* et *L. Ubbelohde.*
8. Graisses et huiles, glycérine, bougies, savons Dr *W. Fahrion.*

Sous presse.

Troisième fascicule

9. Fer . . . . Prof. *A. Ledebur.*
10. Métaux autres que le fer Dr *B. Neumann.*
11. Sels métalliques . . . Dr *B. Neumann.*

En préparation.

Quatrième fascicule

12. Acides inorganiques. . Dr *Benedict.*
13. Soude . . . . . . Dr *W. Kolb.*
14. Sels potassiques. . . Dr *Bokemüller.*
15. Potasse et salpêtre . . Dr *E. Schaefer.*
16. Brome. . . . . . Dr *Bokemüller.*
17. Chlore et chlorure de chaux. . . . . Dr *W. Kolb.*
18. Sulfure de sodium, antichlore, alumine, sulfate d'aluminium . . Dr *W. Kolb.*

En préparation

Le *tome second* contiendra :

Premier fascicule

19. Chaux, mortiers, ciments et plâtre . . .
20. Poteries. . . . .
21. Verre et glaçures. .

Professeurs *H. Seger* et *E. Kramer*

Paru, prix 6 francs.

Deuxième fascicule

22. Sucre de betteraves. . Dr *R. Frühling.*
23. Amidon et fécule, d'extrine, glucose . . . Dr *E. Parow.*
24. Bière. . . . . . Drs *H. Vogel* et *C. Bleisch*
25. Vin. . . . . . . Dr *B. Kulisch.*
26. Alcool . . . . . . Dr *H. Hanow.*
27. Vinaigre et esprit de bois . . . . . . Dr *F. Rothenbach.*

En préparation.

Troisième fascicule

28. Engrais commerciaux et fumiers. . . . . Dr *P. Wagner.*
29. Terre arable et produits agricoles . . . . Dr *P. Wagner.*
30. Air. . . . . . . Dr *Ch. Nussbaum.*
31. Huiles volatiles. . . Dr *J. Helle.*
32. Cuir et matières tannantes . . . . . Dr *M. Philip.*
33. Colle . . . . . . Dr *R. Kissling.*
34. Tabac. . . . . . Dr *R. Kissling.*
35. Caoutchouc et gutta-percha . . . . Dr *Ed. Herbast.*
36. Matières explosives et allumettes . . . Dr *H. Kast.*

En préparation.

Quatrième fascicule

37. Goudron de houille. . Dr *G. Schultz.*
38. Matières colorantes et industries qui s'y rattachent. . . . . Dr *G. Schultz.*

En préparation.

TRAITÉ COMPLET

D'ANALYSE CHIMIQUE

APPLIQUÉE AUX

ESSAIS INDUSTRIELS

PAR

J. POST
PROFESSEUR HONORAIRE A L'UNIVERSITÉ
DE GŒTTINGUE

B. NEUMANN
PROFESSEUR A LA TECHNISCHE HOCHSCHULE
DE DARMSTADT

Avec la collaboration de nombreux chimistes et spécialistes

DEUXIÈME ÉDITION FRANÇAISE ENTIÈREMENT REFONDUE

Traduite d'après la troisième édition allemande et augmentée de nombreuses additions

Par le Dr L. GAUTIER

TOME SECOND. — PREMIER FASCICULE

**CHAUX — MORTIERS ET CIMENTS — PLATRE — PRODUITS CÉRAMIQUES
VERRE ET GLAÇURES**

Avec 99 figures dans le texte

PARIS
LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN
LIBRAIRE DE S. M. LE ROI DE SUÈDE
6, RUE DE LA SORBONNE, 6

1907

TRAITÉ COMPLET
D'ANALYSE CHIMIQUE
APPLIQUÉE AUX
ESSAIS INDUSTRIELS

CHAPITRE XIX

CHAUX, MORTIERS, CIMENTS ET PLATRE

Par les Drs H. Seger et E. Cramer (Berlin)

1. CHAUX

Il n'existe pas de roche plus répandue dans toutes les formations géologiques, depuis les plus anciennes jusqu'aux plus récentes, que le carbonate de calcium et il n'en est pas qui soit l'objet d'applications industrielles plus variées.

Si nous ne considérons que les propriétés de la roche elle-même, sans avoir égard aux gisements géologiques et aux modes de formation des différentes roches calcaires, nous pouvons distinguer les variétés principales suivantes :

Le *spath calcaire cristallisé* est à l'état le plus pur parfaitement incolore et transparent. Les variétés moins pures sont moins transparentes et parfois légèrement colorées. Le spath calcaire n'est pas employé pour la fabrication de la chaux vive, car il se désagrège pendant la cuisson ; par contre, il est souvent utilisé en céramique, où il entre aussi bien dans la composition des masses plastiques que dans celle des glaçures. L'industrie chimique et la fabrication du verre emploient aussi de grandes quantités de spath calcaire.

Le *marbre* est une matière cristalline à cassure brillante ; il est surtout employé pour la sculpture et la construction. On le calcine souvent pour fabriquer de la chaux très estimée, en raison de sa pureté et de son rendement. Cette cuisson exige une température relativement élevée et soutenue.

L'*anthraconite* est une variété de calcaire colorée en noir par des bitumes ; elle convient peu pour la cuisson, car elle est très difficile à décomposer.

Les *stalactites* constituent également un calcaire cristallin qui n'est pas employé industriellement à cause de sa rareté relative.

Le *calcaire compact* possède une coloration grise, parfois aussi jaunâtre ou brunâtre; sa cassure est parfois conchoïdale, plus souvent finement lamelleuse. C'est la forme la plus répandue du calcaire et de beaucoup celle qui est la plus employée, aussi bien pour la construction que pour la fabrication de la chaux. Sa pureté est très variable ; à côté de carbonates de chaux presque purs, on en trouve d'autres qui renferment des quantités considérables d'argile et de silice. Ces derniers sont surtout employés pour la fabrication de la chaux hydraulique. Parmi les variétés particulières, il faut citer :

L'*oolithe,* qui se compose de grains sphériques isolés, englobés dans un agglomérant calcaire.

L'*aragonite globuliforme* ne se distingue de la précédente que parce qu'elle est constituée par des cristaux d'aragonite, au lieu de l'être par des cristaux de calcite comme la précédente. Elle est généralement argileuse et sert à la fabrication de chaux hydraulique.

Les *calcaires fétides* doivent ce nom à l'odeur désagréable qu'ils possèdent; ils contiennent des matières bitumineuses, qui leur donnent une coloration variant entre le jaune et le gris foncé. La présence des bitumes diminue la quantité de combustible nécessaire pour la cuisson ; il existe même des calcaires qui peuvent être calcinés sans addition de combustible.

Le *calcaire lithographique* fournit les pierres lithographiques après préparation ; il est aussi employé comme ardoise pour la couverture des constructions et pour la fabrication de la chaux.

La *craie* se compose de grains calcaires amorphes, facilement agglomérés. Elle constitue souvent du carbonate de calcium très pur ; on l'utilise dans la fabrication des poteries. Elle présente l'avantage de se laisser pulvériser très facilement, raison pour laquelle on emploie volontiers la craie dans la préparation du ciment de Portland. Elle fournit par cuisson une chaux de bonne qualité, qui doit être longuement éteinte.

Le *tuf calcaire* présente un aspect poreux analogue à celui du tuf ; il est souvent argileux. Sa cuisson est très facile mais il fournit une chaux maigre qui ne peut supporter qu'une faible addition de sable, surtout lorsqu'elle est ferrugineuse.

Le *calcaire des prairies* est une masse blanche, molle, terreuse, renfermant beaucoup de débris organiques et qui est souvent un peu argi-

leuse. On le trouve dans les terrains bas et marécageux, généralement recouvert de tourbe. Pour pouvoir le cuire, il est nécessaire de le mouler préalablement en briques.

Les *écailles d'huitres* et les coquillages, ainsi que les coraux sont parfois soumis à la cuisson ; ils fournissent une chaux de qualité remarquable.

La *dolomie* est un mélange équimoléculaire de carbonates de calcium et de magnésium. Si la proportion de magnésie est plus faible, on lui donne le nom de calcaire dolomitique. La dolomie est employée en métallurgie pour confectionner des revêtements réfractaires. Les calcaires dolomitiques cuits sont souvent employés pour la confection des mortiers. Le volume de chaux obtenu après extinction est plus faible que dans le cas d'une chaux grasse, mais la chaux éteinte supporte une forte addition de sable et possède une grande dureté après la prise. La cuisson des calcaires dolomitiques doit être effectuée avec soin, car ils sont généralement très sensibles à la chaleur et il faut observer exactement la température de cuisson que l'expérience a indiquée. Certaines variétés, assez peu nombreuses cependant, possèdent des propriétés hydrauliques lorsqu'elles ont été assez faiblement cuites pour que tout l'acide carbonique ne soit pas chassé et qu'il en résulte un carbonate basique.

Sous le nom de *marnes*, on désigne des mélanges de carbonate de calcium et d'argile possédant le plus souvent un aspect terreux. On distingue les marnes argileuses et les marnes calcaires suivant que l'un ou l'autre constituant prédomine. Les marnes calcaires conviennent souvent pour la fabrication d'une chaux hydraulique. De même, les rognons de marne calcaire, que l'on rencontre dans certaines argiles, fournissent par cuisson un produit hydraulique (ciment romain).

Il est assez exceptionnel que le carbonate de calcium naturel soit à peu près chimiquement pur. Les substances étrangères qu'il contient ordinairement sont le sable, l'argile, les dérivés du fer, le carbonate de magnésium et parfois aussi des dérivés du soufre et du manganèse. La pureté que l'on est en droit d'exiger du calcaire est extrêmement variable suivant sa destination. La majeure partie du calcaire extrait sert à la construction. On l'emploie à l'état brut comme pierre de construction ou après cuisson pour la préparation des mortiers aériens ou enfin, après addition d'argile, pour la fabrication du ciment. La métallurgie du fer et la fabrication du verre consomment de très grandes quantités de calcaire. La fabrication du sucre et celle de la soude à l'ammoniaque utilisent simultanément l'acide carbonique mis en liberté pendant la cuisson et la chaux caustique restant comme résidu. La chaux vive est encore employée pour la production du chlorure de chaux, dans l'industrie du cuir, pour la préparation de l'acide stéarique, du savon et dans un grand nombre d'autres industries. Enfin, il ne faut pas oublier les grandes quantités de chaux que l'agriculture consomme comme amendement.

Matière première. — L'essai de la pierre calcaire destinée à la construction est limité, en principe, à la détermination de sa résistance à

l'écrasement et de sa résistance aux agents atmosphériques. La détermination de la *résistance à l'écrasement* s'effectue de préférence sur des cubes dont chaque face latérale mesure 50 centimètres carrés. Les surfaces soumises à la pression doivent être parfaitement planes et parallèles. Le mode opératoire et les appareils employés seront décrits en détail au sujet de l'essai des briques de construction. Nous nous bornerons à dire ici que la meilleure façon d'obtenir les cubes d'essai est le sciage car le travail au marteau et au ciseau produit souvent une désagrégation de la structure. Cette remarque est surtout importante pour les essais de gélivité.

La résistance à l'écrasement du calcaire sec et du calcaire humide est souvent différente. Il est par suite important de répéter l'épreuve sur le calcaire complètement saturé d'eau.

Résistance aux agents atmosphériques. — Les cubes à essayer étant complètement saturés d'eau, on les expose pendant 15 ou 16 heures à un froid de — 15°, produit artificiellement, puis on les fait dégeler dans de l'eau à + 20° environ. Cette succession d'opérations est répétée 25 fois. On détermine ensuite comparativement la résistance des cubes ainsi traités et un nombre égal de cubes nouveaux. L'examen des résultats indique jusqu'à quel point le calcaire est résistant à la gelée et aux agents atmosphériques. Les particularités de cet essai et les appareils dont on fait usage seront décrits dans le chapitre consacré aux poteries, au sujet des autres matériaux de construction.

Analyse chimique. — L'analyse chimique des calcaires est parfois effectuée en vue de connaître exactement la quantité de tous leurs constituants, tandis que dans la majorité des cas il suffit de doser la chaux, la magnésie et l'ensemble des silicates. Dans le premier cas, il est nécessaire de commencer par désagréger la substance, tandis que dans le second il suffit de dissoudre dans l'acide chlorhydrique le calcaire finement pulvérisé. Nous décrirons d'abord cette dernière méthode simplifiée.

1. *Silicates insolubles.* — Dans une capsule en porcelaine, on introduit 2 gr. de matière finement pulvérisée et séchée à 100-120°, puis environ 20 cm^3 d'eau distillée; on ajoute de l'acide chlorhydrique étendu tant qu'il y a dégagement de gaz carbonique. Lorsqu'une nouvelle addition d'acide ne provoque plus d'effervescence, on chauffe à l'ébullition, que l'on maintient pendant quelques minutes. On reprend ensuite par l'eau, on sépare le résidu insoluble par filtration, on le lave à l'eau chaude, on le sèche, on le calcine et on le pèse.

2. *Silice soluble, oxyde de fer et alumine.* — La liqueur filtrée est additionnée d'une quantité d'ammoniaque juste suffisante pour bleuir le papier de tournesol, puis bouillie à nouveau. Si le calcaire est fortement dolomitique, c'est-à-dire riche en magnésie, il est nécessaire d'ajouter préalablement une quantité de chlorure d'ammonium suffisante pour empêcher la précipitation de la magnésie. Le précipité floconneux, composé d'alumine, d'oxyde de fer et de silice soluble se sépare rapidement de la liqueur claire; on le recueille sur un filtre et on le lave à l'eau chaude

jusqu'à ce que l'eau de lavage ne fournisse plus la réaction du chlore. Le filtre contenant le précipité est bien exprimé entre des doubles de papier à filtres, puis introduit encore humide dans un creuset de platine et calciné à une douce température ; on chauffe ensuite fortement pour incinérer le filtre. Il n'est généralement pas nécessaire de séparer l'oxyde de fer, l'alumine et la silice. Si l'emploi du calcaire nécessitait une connaissance exacte de sa richesse en fer, on doserait ce métal sur une prise d'essai spéciale, en procédant comme il sera décrit dans le chapitre suivant, au sujet de l'argile.

On a souvent l'habitude de s'éviter la séparation préalable des silicates insolubles dans l'acide. La solution chlorhydrique convenablement diluée est directement neutralisée par l'ammoniaque et filtrée. Le précipité est désigné sous le nom de silicates insolubles.

3. *Chaux.* — La liqueur filtrée séparée de l'alumine et du fer est précipitée par l'oxalate d'ammonium. Une courte ébullition accélère considérablement le dépôt du précipité et facilite la filtration, mais il faut éviter une ébullition prolongée. L'oxalate de calcium recueilli sur un filtre est lavé, séché, incinéré avec le filtre et finalement calciné au chalumeau. L'oxyde de calcium obtenu doit être d'un blanc pur; une coloration rougeâtre indiquerait la présence d'une petite quantité de manganèse. Si l'on n'a pas de chalumeau à sa disposition, on transforme l'oxalate de calcium en carbonate ou en sulfate, en observant les précautions connues, et on le pèse sous cet état [1].

Si le calcaire est magnésien, il est bon de précipiter la chaux d'une solution acétique, afin d'éviter qu'elle n'entraîne de la magnésie. Dans ce cas, la liqueur filtrée de 2 est additionnée d'acide acétique, jusqu'à ce qu'elle rougisse nettement le papier de tournesol, puis on procède comme il vient d'être décrit.

4. *Magnésie.* — La liqueur filtrée provenant du dosage de la chaux est concentrée autant qu'il est possible de le faire sans amener la cristallisation des sels ammoniacaux. On lui ajoute alors un très grand excès d'ammoniaque concentrée, un tiers de son volume environ. S'il apparaissait alors un précipité floconneux d'alumine, on le séparerait par filtration, on le laverait à fond, puis on l'ajouterait à l'alumine déjà trouvée. Si la solution reste claire après l'addition d'ammoniaque, on lui ajoute une petite quantité de phosphate de sodium (solution à 10 p. 100), on agite bien le mélange, puis on l'abandonne au repos pendant au moins vingt-quatre heures. La magnésie est précipitée à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien cristallin : cette cristallisation est très lente et comme les cristaux se forment en majeure partie sur les parois du verre et autour de l'agitateur et qu'ils sont parfois à peine visibles tant que le liquide les surmonte, il est très difficile d'apprécier la quantité du précipité formé. Pour faire passer le précipité sur le filtre et le laver, on ne doit jamais se servir d'eau pure, mais d'un mélange de 2 parties d'eau

[1] Rose-Finkener, *Quant. Anal.*, p. 35 ; Frésenius, *Traité d'Analyse quantitative*, septième édit. française, par L. Gautier.

et 1 partie d'ammoniaque liquide, car le phosphate ammoniaco-magnésien est très notablement soluble dans l'eau pure. L'insolubilité dans l'eau ammoniacale n'étant pas absolue, il faut se garder d'effectuer un lavage trop abondant. Le filtre doit être choisi aussi mince que possible, facile à laver. L'incinération est souvent assez difficile; on la réalise le plus facilement dans un creuset de porcelaine, que l'on chauffe modérément, au rouge naissant, d'une façon très soutenue. S'il est nécessaire, on doit la faciliter en écrasant les fragments non carbonisés, à l'aide d'un gros fil de platine, contre les parois du creuset. L'emploi d'un chauffage plus intense n'a généralement aucun succès. L'incinération dans un creuset de platine est à éviter, car le creuset serait détérioré. La masse calcinée est du pyrophosphate de magnésium : $Mg^2P^2O^7$. On calcule la magnésie MgO correspondante en multipliant son poids par 0,3624 [1].

Dans la plupart des cas, l'analyse des calcaires destinés aux usages techniques est limitée aux dosages qui précèdent. Il y a lieu cependant d'excepter les calcaires riches en silice et en alumine et qui fournissent par cuisson des chaux hydrauliques. En général, les calcaires appartenant à ce groupe sont ceux qui laissent au moins 10 à 15 p. 100 d'éléments insolubles dans l'acide chlorhydrique. Avec ces calcaires, il est nécessaire d'examiner de plus près la composition des silicates et notamment de séparer la silice et l'alumine. Dans beaucoup de cas, il est utile de doser aussi les alcalis qui en général sont contenus dans la partie insoluble dans l'acide chlorhydrique. Pour *désagréger les silicates*, il suffit de calciner fortement au chalumeau le calcaire finement pulvérisé. La désagrégation est effectuée par la chaux elle-même, une addition de carbonates alcalins, telle qu'elle est nécessaire pour la plupart des minéraux riches en silice et de l'argile, n'est pas indispensable pour les calcaires. Si l'on se trouvait en présence d'une marne très riche en matières argileuses, on lui ajouterait une certaine quantité de carbonate de calcium précipité et pur, suffisante pour que la proportion de chaux soit au moins trois fois plus forte que celle d'argile. Dans ce cas, on ne doit doser dans le mélange additionné de carbonate de calcium que la silice, l'alumine et l'oxyde de fer; la chaux et la magnésie sont dosées sur une prise d'essai particulière. Le dosage de la silice, de l'alumine et de l'oxyde de fer s'effectue par les méthodes communes aux autres minéraux et qui seront décrites en détail au sujet de l'argile.

Si l'on désire doser les *alcalis* dans un calcaire, on commencera par le désagréger par une forte calcination puis on précipitera la silice, l'alumine, l'oxyde de fer et la chaux comme il a été décrit. Dans ce cas, la précipitation de la magnésie ne s'effectue pas par le phosphate de sodium, mais par la liqueur de SCHAFFGOT [2]. Il ne faut pas oublier que la précipitation doit être effectuée sur la solution des chlorures aussi *concentrée* que possible et que le carbonate de magnésium précipité entraîne toujours un peu de carbonate de potassium, lorsque la proportion de potasse est un peu

[1] ROSE-FINKENER, *loc. cit.*, p. 42 ; FRÉSENIUS, *loc. cit.*, p. 202.
[2] ROSE-FINKENER, *loc. cit.*, p. 41 ; FRÉSENIUS, *loc. cit.*, p. 551.

élevée ; il est facile de séparer ce carbonate de potassium en lavant la magnésie calcinée. Si le minéral ne contient que de la soude et pas de potasse, il n'est pas nécessaire de laver le résidu de magnésie, car l'expérience a montré qu'il ne retient pas de carbonate de sodium.

Lorsque le calcaire doit être employé dans l'industrie chimique ou pour la fabrication de ciment, il est également important de connaître sa teneur en sulfate de calcium et parfois en sulfure de fer (pyrites). La détermination de ces substances s'effectue comme il suit :

a) *Acide sulfurique* (*gypse*). — Le dosage de l'acide sulfurique doit toujours être précédé de la séparation de la silice soluble, car sans cela la silice se précipiterait en même temps que le sulfate de baryum. On dissout par suite 1 gr. de calcaire pulvérisé (ou davantage, si la proportion de gypse est faible) dans l'acide chlorhydrique et on évapore complètement à sec au bain-marie en présence d'un excès d'acide. On chauffe ensuite la capsule à 110°, à l'étuve, pendant une heure au moins pour insolubiliser la silice. Après refroidissement, la masse est humectée de nouveau avec de l'acide chlorhydrique, reprise par l'eau en chauffant et maintenue pendant quelque temps à l'ébullition. La silice ayant été séparée par filtration, on précipite la liqueur filtrée bouillante par le chlorure de baryum, on filtre la liqueur chaude complètement reposée, puis on lave le précipité à l'eau chaude [1]. Le précipité de sulfate de baryum est séché, calciné et pesé. On calcule le poids de sulfate de calcium correspondant sachant que 100 parties de $BaSO^4$ correspondent à 34,30 p. SO^3 ou à 58,32 p. $CaSO^4$ ou encore à 73,76 p. $CaSO^4 + 2$ aq.

b) *Soufre* (*pyrites*). — S'il est nécessaire de doser le soufre existant à l'état de sulfures, on traite, dans un ballon de verre, le calcaire très finement pulvérisé par l'acide azotique fumant ou l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium [2]. La solution est évaporée à sec comme il est décrit dans le paragraphe qui précède, la silice est séparée, puis la liqueur filtrée est précipitée par le chlorure de baryum. La différence des quantités de sulfate de baryum trouvées en *a* et en *b* correspond au soufre des sulfures. 100 p. $BaSO^4$ = 13,73 p. S.

Si, par exception, l'on estime qu'il est nécessaire de doser l'*eau hygroscopique*, l'*eau de constitution* des matières argileuses et les substances organiques, on commencera par sécher le calcaire à 110-120°, ce qui donnera l'eau hygroscopique. L'eau de constitution de l'argile s'obtient en calcinant la matière séchée et en recueillant l'eau chassée dans un tube garni de chlorure de calcium, ou mieux, d'après Schmitz, d'acide sulfurique concentré et d'acide phosphorique anhydre. La quantité de matières organiques se déduit de la perte totale à la calcination, lorsqu'on retranche de celle-ci les quantités d'acide carbonique et d'eau. L'exactitude de cette détermination n'est pas généralement bien grande car les dérivés du soufre et de l'oxyde ferreux influencent le résultat.

Le *manganèse* existe très fréquemment à l'état de traces dans les cal-

[1] Rose-Finkener, *loc. cit.*, p. 454 ; Frésenius, *loc. cit.*, p. 329.
[2] Rose-Finkener, *loc. cit.*, p. 457 ; Frésenius, *loc. cit.*, p. 507.

caires, mais il est relativement rare qu'il soit en quantités un peu considérables et ce fait se présente le plus souvent dans les calcaires dolomitiques. Une fois cuits, ces calcaires possèdent une couleur grise, parfois presque noire. En ce qui concerne la méthode de dosage du manganèse et notamment sa séparation du fer, nous renverrons au chapitre *Fer* du premier volume de cet ouvrage, où cette question est examinée en détail.

Le dosage de l'acide phosphorique dans les calcaires est rarement nécessaire. Les calcaires contenant de notables quantités de phosphate de calcium sont employés comme engrais, aussi renverrons-nous au chapitre consacré à cette question.



Fig. 1. — Appareil de Baur pour le dosage de l'acide carbonique dans les calcaires.

Acide carbonique. — Lorsqu'on effectue l'analyse chimique complète, le dosage de l'acide carbonique ne présente que peu d'intérêt. Si l'on veut doser directement cet acide en vue de confirmer l'exactitude des résultats trouvés et de clore l'analyse, on se servira de l'appareil de Geissler ou d'un appareil du même genre, dans lequel la quantité d'acide carbonique se déduit de la perte de poids que subit le calcaire lorsqu'on le décompose par l'acide chlorhydrique [1]. On peut aussi se servir d'un tube de Liebig garni de potasse ou d'un appareil analogue retenant l'acide carbonique et permettant de déduire sa quantité de l'augmentation de poids [2].

Dans beaucoup de cas et notamment lorsqu'il s'agit de l'essai technique fréquemment répété d'un calcaire dont la composition générale est connue, on se dispense de l'analyse complète et on se borne à calculer la proportion du calcaire contenu dans la roche ou le mélange à examiner, en se basant sur sa richesse en acide carbonique. Il est bien évident qu'un calcul de ce genre est tout à fait inexact, dès que le calcaire contient une quantité un peu importante de magnésie.

Les déterminations de ce genre sont très souvent pratiquées lorsqu'il s'agit d'essayer le calcaire destiné à la fabrication du ciment ou employé en sucrerie. On a combiné plusieurs modèles d'appareils pour effectuer ces essais, parmi lesquels nous décrirons brièvement les plus pratiques.

[1] Rose-Finkener, *loc. cit.*, p. 784 ; Frésenius, *loc. cit.*, pp. 374 et 376.
[2] Rose-Finkener, *loc. cit.*, p. 785 ; Frésenius, *loc. cit.*, pp. 593 et 610.

L'appareil de BAUR, représenté par la figure 1, possède la disposition suivante [1] :

Un tube mesureur divisé en cm^3 plonge dans un tube plus large, dont la partie inférieure est rétrécie et porte un robinet d'écoulement. Le prolongement du tube est engagé dans le bouchon d'un flacon et arrive presqu'au fond de celui-ci. Le bouchon livre passage à un tube recourbé à angle droit et relié à un soufflet en caoutchouc. En envoyant de l'air comprimé dans le flacon à l'aide de ce soufflet, on fait monter le liquide dans le tube gradué et dans celui qui l'entoure. Le liquide dont on se sert est du pétrole saturé au préalable de gaz carbonique. L'extrémité supérieure du tube gradué est reliée par un tube de caoutchouc à parois épaisses au flacon dans lequel s'effectue l'attaque du calcaire. Le bouchon de caoutchouc de ce dernier flacon est traversé par un tube de verre qui porte une petite ouverture latérale de 1 mm. de diamètre environ, dans la partie située au-dessus du bouchon. Cette ouverture peut être obturée en glissant au-dessus un petit anneau de caoutchouc de sorte qu'elle constitue une sorte de soupape. Au-dessous du bouchon, le tube de verre se termine par une boule qui porte, à la moitié de sa hauteur, une ouverture latérale de 10 mm. de diamètre. Cette boule sert à recevoir l'acide chlorhydrique destiné à servir à l'attaque du calcaire. Comme l'acide carbonique est mesuré au lieu d'être pesé et que le volume occupé par un gaz dépend des conditions de pression et de température dans lesquelles il se trouve, il serait nécessaire de ramener chaque fois le volume de gaz mesuré à 0° et 760 mm. de pression. Pour éviter ce calcul, on fait varier le poids de calcaire soumis à la décomposition suivant la position du baromètre et du thermomètre. Une table indique le nombre de milligrammes de calcaire que l'on doit peser à une pression et à une température données, pour que le nombre de centimètres cubes de gaz carbonique obtenus représente directement la teneur centésimale du calcaire examiné en carbonate de calcium. Le poids indiqué dans cette table doit être pesé et introduit dans le flacon à décomposition.

La manipulation de l'appareil est la suivante : on enlève le flacon à décomposition, on ouvre l'ouverture latérale en faisant glisser l'anneau de caoutchouc, on mesure la température du liquide faisant joint hydraulique, puis on remplit l'appareil jusqu'au zéro. La substance ayant été introduite dans le flacon, on verse 3 cm^3 d'acide chlorhydrique dans la boule du tube, puis on ferme exactement le flacon au moyen du bouchon en caoutchouc.

En faisant glisser l'anneau de caoutchouc sur l'ouverture, on interrompt toute communication avec l'air extérieur. On fait alors écouler 10 à 20 cm^3 de pétrole en ouvrant le robinet, puis on laisse couler l'acide chlorhydrique sur le calcaire en inclinant le flacon. Pendant toute la durée du dégagement de l'acide carbonique, il faut maintenir le liquide au même niveau

[1] On peut se procurer cet appareil, comme tous ceux qui seront décrits plus loin pour l'essai des chaux, ciments, argiles et verres, en s'adressant au laboratoire pour l'industrie céramique de H. SEGER et E. CRAMER, à Berlin.

dans les deux tubes concentriques en ouvrant le robinet aux moments voulus. Lorsqu'on s'est assuré que le volume du gaz n'augmente plus, en inclinant le flacon en tous sens, on ouvre le robinet, on amène le liquide au même niveau dans les deux tubes à l'aide du soufflet en caoutchouc, puis on fait la lecture.

Le nombre de centimètres cubes d'acide carbonique obtenu indique la richesse pour cent en carbonate de calcium de la substance examinée.

Si l'on veut opérer sur un poids de substance quelconque, on fera le calcul en tenant compte que 100 cm^3 d'acide carbonique dégagés correspondent au poids de carbonate de calcium pur indiqué dans la table. C'est ainsi qu'à 17°,5 et sous 740 mm. de pression 100 cm^3 de gaz carbonique correspondent à 0 gr. 409, 105 cm^3 correspondent par suite dans les mêmes conditions à $\frac{105 \times 0{,}409}{100}$ = 0 gr. 429.

Table indiquant la quantité de matière à peser pour le dosage de l'acide carbonique au moyen de l'appareil de Baur.

Barom. mm.	10° C	12°,5 C	15° C	17°,5 C	20° C
710	0,403	0,399	0,396	0,392	0,389
715	0,406	0,402	0,399	0,395	0,392
720	0,409	0,405	0,402	0,398	0,395
725	0,412	0,408	0,405	0,401	0,398
730	0,415	0,411	0,407	0,403	0,400
735	0,418	0,414	0,410	0,406	0,403
740	0,421	0,417	0,413	0,409	0,406
745	0,424	0,420	0,416	0,412	0,409
750	0,426	0,422	0,419	0,415	0,412
755	0,429	0,425	0,422	0,418	0,414
760	0,432	0,428	0,425	0,420	0,417
765	0,434	0,430	0,427	0,423	0,419
770	0,437	0,433	0,430	0,426	0,422
775	0,440	0,436	0,433	0,429	0,425
780	0,443	0,439	0,435	0,431	0,428

Cette table publiée par Baur, contient en réalité deux petites inexactitudes. D'une part, elle ne tient pas compte de la petite quantité de vapeur d'eau contenue dans le gaz carbonique dégagé, d'autre part, elle néglige la petite quantité de ce gaz qui est retenue par la solution chlorhydrique. Ces deux causes d'erreur se compensent ordinairement aux températures moyennes auxquelles on opère, lorsqu'on emploie la quantité exacte d'acide chlorhydrique. La table a d'ailleurs supporté l'épreuve d'une longue pratique ; des erreurs sensibles ne peuvent se faire sentir qu'à des températures anormalement élevées ou basses.

Pour disposer l'appareil pour une nouvelle expérience, il suffit de détacher le flacon à décomposition et de remplir l'appareil de pétrole jusqu'au zéro au moyen de la poire en caoutchouc.

La lecture doit être faite dès que le niveau du liquide dans le tube gra-

dué ne s'abaisse plus. L'ascension lente qui se produit ensuite est due à la diffusion du gaz carbonique à travers le tube de caoutchouc [1]. En se servant d'un tube à parois épaisses la diffusion est si ralentie que l'exactitude du résultat n'est pas influencée par elle.

Les précautions spéciales à observer sont les suivantes : l'appareil doit être placé dans un endroit bien éclairé, possédant une température constante ; la température du pétrole doit être la même que celle de l'air ambiant. Le flacon à décomposition ne doit jamais être tenu à pleine main, mais seulement saisi par son col à l'aide de deux doigts. L'anneau de caoutchouc servant de soupape doit être souvent humecté intérieurement ou enduit de savon. On attend toujours quelques secondes avant de faire la lecture, jusqu'à ce qu'il ne s'écoule plus de pétrole. Il n'est pas nécessaire de dire que le baromètre dont on se sert doit indiquer la pression réelle de l'air au point où il se trouve et non la pression rapportée au niveau de la mer. Les baromètres dont l'échelle est déplacée pour tenir compte de l'altitude du lieu où ils sont employés, comme on en trouve beaucoup dans le commerce, ne peuvent servir pour aucune mesure de gaz.



Fig. 2. — Appareil Dietrich-Frühling pour le dosage de l'acide carbonique.

La figure 2 représente l'appareil indiqué par Dietrich et modifié par Frühling.

Le récipient *d* est rempli d'eau ordinaire ; les tubes *a* et *b* sont remplis d'eau distillée, colorée par quelques gouttes de bleu d'aniline, en quantité suffisante pour qu'il en reste encore quelques centimètres cubes en *a* lorsque ce tube est placé le plus haut possible et que l'eau arrive au zéro dans le tube *b*.

On note la pression barométrique et la température, on pèse la quantité de calcaire pulvérisée indiquée par la table 1, on introduit cette poudre dans le flacon *e* (qui doit être lavé et séché après chaque essai), puis on descend dans le flacon à l'aide de brucelles ou d'une pince à creuset, le petit tube *f* rempli d'acide chlorhydrique (densité 1,20) jusqu'au trait

[1] Voir Fr. Kobbe, *Tonind. Ztz.*, 1890, p. 297.

Tables pour l'emploi de l'appareil de Dietricht-Frühling.

Table I. — *Poids de substance à employer pour que 2 cm³ de gaz carbonique indiquent 1 pour 100 de carbonate de calcium.*

Thermomètre Degrés centigrades	720	722	724	726	728	730	732	734	736
10	0,8066	0,8088	0,8110	0,8134	0,8156	0,8180	0,8202	0,8224	0,8248
11	0,8030	0,8052	0,8076	0,8098	0,8120	0,8144	0,8166	0,8188	0,8212
12	0,7994	0,8016	0,8040	0,8062	0,8084	0,8108	0,8130	0,8152	0,8174
13	0,7958	0,7982	0,8004	0,8026	0,8048	0,8072	0,8094	0,8116	0,8138
14	0,7922	0,7946	0,7968	0,7990	0 8012	0,8034	0,8058	0,8080	0,8102
15	0,7886	0,7908	0.7930	0,7954	0,7976	0,7998	0,8020	0,8042	0,8064
16	0,7850	0,7872	0,7894	0,7916	0,7938	0,7960	0,7984	0,8006	0,8028
17	0.7812	0,7836	0,7858	0,7880	0,7902	0,7924	0,7946	0,7968	0,7990
18	0,7776	0.7798	0,7820	0,7842	0,7864	0,7886	0,7908	0,7930	0,7952
19	0,7738	0,7760	0,7782	0.7804	0,7826	0,7848	0,7870	0,7892	0,7914
20	0,7700	0,7722	0,7744	0,7766	0,7788	0,7810	0,7832	0,7854	0,7876
21	0,7662	0.7684	0,7706	0,7728	0,7750	0.7772	0.7794	0,7816	0,7838
22	0,7624	0,7646	0,7668	0,7688	0,7710	0,7732	0,7754	0,7776	0,7798
23	0,7584	0,7606	0,7628	0,7650	0,7672	0,7694	0,7714	0,7736	0,7758
24	0,7544	0,7566	0,7588	0,7610	0,7632	0,7652	0,7674	0.7696	0,7718
25	0,7504	0,7526	0,7548	0,7570	0,7592	0,7612	0,7634	0,7656	0,7678
Baromètre	720	722	724	726	728	730	732	734	736

Thermomètre Degrés centigrades	738	740	742	744	746	748	750	752	754
10	0,8270	0,8292	0,8316	0,8340	0 8360	0,8384	0,8406	0,8428	0,8452
11	0,8234	0,8256	0,8280	0,8302	0,8324	0,8346	0,8370	0,8392	0,8414
12	0,8198	0,8220	0.8242	0,8264	0,8288	0,8310	0,8332	0,8354	0,8378
13	0,8160	0.8184	0,8206	0,8224	0,8250	0,8274	0,8296	0,8318	0,8340
14	0,8124	0,8148	0,8170	0,8192	0,8214	0,8236	0,8260	0,8282	0,8304
15	0,8088	0.8110	0,8132	0,8154	0,8176	0,8198	0,8220	0,8244	0 8266
16	0.8050	0,8072	0,8094	0,8116	0,8138	0,8162	0.8184	0,8206	0,8228
17	0,8012	0.8034	0,8056	0.8078	0,8100	0.8122	0,8144	0 8166	0.8180
18	0,7974	0,7996	0,8018	0,8040	0,8062	0,8084	0,8106	0,8128	0.8150
19	0,7936	0,7958	0,7980	0,8002	0,8024	0,8046	0,8068	0.8090	0,8112
20	0,7898	0,7920	0,7942	0,7964	0,7986	0,8008	0,8030	0,8050	0,8072
21	0,7858	0,7880	0,7902	0,7924	0.7946	0,7968	0,7990	0,8012	0,8034
22	0,7820	0,7842	0,7864	0.7886	0,7906	0,7928	0,7950	0.7972	0,7994
23	0,7780	0,7802	0,7824	0,7844	0,7866	0.7888	0,7910	0,7932	0,7954
24	0,7740	0,7762	0,7782	0,7804	0,7826	0.7848	0,7870	0,7890	[illegible]
25	0,7700	0,7720	0,7742	0,7764	0,7786	0,7808	0,7828	0,7850	0,7872
Baromètre	738	740	742	744	746	748	750	752	754

Thermomètre Degrés centigrades	756	758	760	762	764	766	768	770
10	0,8474	0,8496	0,8520	0,8542	0,8564	0,8588	0,8610	0,8634
11	0,8438	0,8460	0,8482	0,8506	0,8528	0,8550	0,8572	0,8596
12	0,8400	0,8422	0,8444	0,8468	0,8490	0,8512	0,8534	0,8558
13	0,8364	0,8386	0,8408	0,8430	0,8454	0,8476	0,8498	0,8520
14	0,8326	0,8350	0,8372	0,8394	0,8416	0,8440	0,8462	0,8482
15	0,8288	0,8310	0,8332	0,8354	0,8376	0,8400	0,8422	0,8444
16	0,8250	0,8272	0,8294	0,8316	0,8338	0,8362	0,8384	0,8404
17	0,8212	0,8234	0,8256	0,8278	0,8300	0,8322	0,8344	0,8365
18	0,8172	0,8194	0,8216	0,8240	0,8262	0,8284	0,8306	0,8326
19	0,8134	0,8156	0,8178	0,8200	0,8222	0,8244	0,8266	0,8287
20	0,8094	0,8116	0,8138	0,8160	0,8182	0,8204	0,8226	0,8248
21	0,8056	0,8078	0,8100	0,8122	0,8144	0,8164	0,8186	0,8207
22	0,8016	0,8038	0,8060	0,8082	0,8104	0,8124	0,8146	0,8166
23	0,7976	0,7996	0,8018	0,8040	0,8062	0,8084	0,8106	0,8126
24	0,7934	0,7956	0,7978	0,7998	0,8020	0,8042	0,8064	0,8085
25	0,7894	0,7916	0,7936	0,7958	0,7980	0,8002	0,8024	0,8044
Barom.	756	758	760	762	764	766	768	770

Thermomètre Degrés centigrades	772	774	776	778	780	782	784	786	783	790
10	0,8657	0,8680	0,8702	0,8725	0,8748	0,8771	0,8794	0,8816	0,8839	0,8862
11	0,8619	0,8642	0,8664	0,8687	0,8710	0,8732	0,8755	0,8777	0,8800	0,8823
12	0,8581	0,8604	0,8626	0,8649	0,8672	0,8694	0,8717	0,8739	0,8762	0,8784
13	0,8542	0,8565	0,8587	0,8610	0,8633	0,8655	0,8678	0,8700	0,8723	0,8746
14	0,8504	0,8527	0,8549	0,8572	0,8594	0,8617	0,8640	0,8662	0,8685	0,8707
15	0,8466	0,8489	0,8511	0,8534	0,8556	0,8578	0,8601	0,8623	0,8646	0,8668
16	0,8427	0,8450	0,8472	0,8494	0,8516	0,8538	0,8561	0,8583	0,8606	0,8628
17	0,8338	0,8410	0,8432	0,8455	0,8477	0,8498	0,8521	0,8543	0,8566	0,8588
18	0,8348	0,8371	0,8393	0,8415	0,8437	0,8459	0,8482	0,8504	0,8526	0,8548
19	0,8309	0,8331	0,8353	0,8376	0,8398	0,8420	0,8442	0,8464	0,8486	0,8508
20	0,8270	0,8292	0,8314	0,8336	0,8358	0,8380	0,8402	0,8424	0,8446	0,8468
21	0,8229	0,8251	0,8273	0,8295	0,8317	0,8339	0,8361	0,8383	0,8404	0,8426
22	0,8188	0,8210	0,8232	0,8254	0,8276	0,8298	0,8319	0,8341	0,8363	0,8385
23	0,8148	0,8169	0,8191	0,8212	0,8234	0,8266	0,8278	0,8300	0,8321	0,8343
24	0,8107	0,8128	0,8150	0,8171	0,8193	0,8215	0,8236	0,8258	0,8280	0,830[illegible]
25	0,8066	0,8087	0,8109	0,8130	0,8152	0,8174	0,8195	0,8217	0,8238	0,8260
Barom.	772	774	776	778	780	782	784	786	788	790

Table II. — *Correction à faire pour tenir compte de l'absorption d'acide carbonique par la solution chlorhydrique.*

Dégagé	100	105	110	115	120	125	130
Absorbé	6,04	6,11	6,18	6,25	6,32	6,39	6,46
Dégagé	135	140	145	150	155	160	165
Absorbé	6,53	6,60	6,67	6,74	6,81	6,88	6,95
Dégagé	170	175	180	185	190	195	200
Absorbé	7,02	7,09	7,16	7,23	7,30	7,37	7,44

marqué. On ouvre ensuite la pince *c* et on bouche le flacon *e* avec le bouchon de caoutchouc portant le tube *g*. Après s'être assuré que l'eau occupe le même niveau dans les tubes *a* et *b* et qu'elle est au zéro dans ce dernier, on ferme le robinet *c*, puis on fait couler l'acide sur la substance en inclinant le flacon *e*.

A mesure que l'acide carbonique dégagé vient exercer une pression sur l'eau de *b*, on abaisse le tube *a* de façon que l'eau occupe sensiblement le même niveau dans les deux tubes. Quand le dégagement de gaz est terminé, on place le flacon à décomposition dans le récipient *d* plein d'eau de façon à ce qu'il reprenne la température ordinaire. Au bout de trois minutes, on amène les colonnes d'eau au même niveau, puis on lit le volume d'acide carbonique dégagé.

Pour le calcul, on tient aussi compte de la quantité d'acide carbonique que l'on sait être retenue par la solution chlorhydrique. On se sert pour cela de la table II.

Supposons, par exemple, que le baromètre indique 740 mm. et le thermomètre 16° ; la première table montre qu'il faut peser 0,8072 gr. de substance. S'il se dégage 130 cm^3 d'acide carbonique, la quantité absorbée est de 6,46 cm^3.

Le résultat est donc :

$$\frac{130 + 6,46}{2} = 68,23 \text{ o/o de } CaCO^3.$$

Dans l'établissement de la première table, on a tenu compte des quantités de vapeur d'eau que l'acide carbonique produit contient aux diverses températures. Aussi ne faut-il pas négliger de faire la correction relative à l'absorption de gaz carbonique par la solution chlorhydrique. En réalité, cette absorption est, elle aussi, influencée par la température, mais les variations qui en résultent sont absolument négligeables.

Pour effectuer sans calcul les corrections relatives aux variations de la pression atmosphérique et de la température, on se sert avec avantage de l'appareil de Sander (fig. 3).

Cet appareil permet de déterminer le poids de substance à employer pour le dosage de l'acide carbonique dans un calcaire sans qu'il soit nécessaire de lire le baromètre et le thermomètre, comme avec les appareils de Baur et de Dietrich-Fruhling. Il se compose d'un tube gradué *a* et d'un tube ascendant *b* reliés par un tube de caoutchouc et remplis de mercure dans leur partie inférieure. La partie supérieure élargie du tube gradué, dont la capacité mesurée jusqu'au trait 0 est de 100 cm^3, contient une quantité d'air telle qu'elle occupe exactement un volume de 100 cm^3 sous 760 mm. de pression et à 0°. Le tube gradué *a* est divisé en cinquièmes de cm^3. En plaçant le tube *b* de telle façon que le mercure se trouve au même niveau dans les deux tubes, on sait immédiatement le volume occupé à la température et à la pression régnant dans le laboratoire par 100 cm^3 d'air ou de gaz mesurés à 0° et 760 mm. (Comme le gaz carbonique obtenu dans l'essai définitif est humide, l'appareil doit être rempli avec de l'air saturé de vapeur d'eau.) Il y a deux manières d'utiliser l'in-

dication de l'appareil de SANDER : on peut peser un poids constant de substance et diviser le volume de gaz obtenu par le chiffre indiqué par l'appareil. Il est cependant plus commode de diviser par ce même chiffre le poids de substance employée, ce qui revient absolument au même. Le volume de gaz lu se trouve ainsi ramené aux conditions normales de température et de pression.

Pour éviter ce calcul, l'appareil est accompagné d'une table indiquant le poids des substances à peser pour chacune de ses indications et pour que 2 cm³ d'acide carbonique correspondent à 1 p. o/o de $CaCO^3$. On est ainsi dispensé de consulter le baromètre et le thermomètre et la table se trouve être plus simple et plus commode.

L'appareil ne pouvant être expédié garni de mercure, il est nécessaire de le régler lorsqu'on le reçoit. Pour cela, on commence par calculer le volume occupé, dans les conditions du moment, par 100 cm³ d'air mesurés à 0° et 760 mm. On se sert de la formule :

$$\frac{(273 + t)\,760}{273(b - e)}\,100,$$

dans laquelle t représente la température du moment en degrés centigrades, b la pression barométrique et e la tension de la vapeur d'eau en millimètres de mercure à la température t.

Si la pression est de 730 mm., la température de 15° C, la tension de la vapeur d'eau à 15° étant de 12 mm. 7 de mercure, la formule donne :

$$\frac{(273 + 15)\,760}{273\,(730 - 12{,}7)}\,100 = 111{,}3.$$

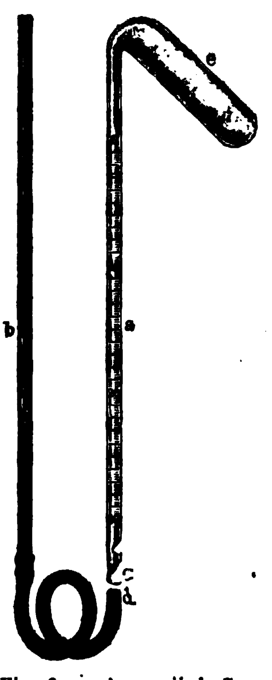


Fig. 3. — Appareil de Sander pour la mesure des volumes gazeux.

Le mercure doit donc emprisonner un volume d'air mesurant 111 cm³ 3 dans la partie élargie du tube. Pour obtenir ce résultat, on verse une quantité convenable de mercure dans le tube a, on le bouche avec le pouce, on retourne l'extrémité bouchée c vers le bas, puis on laisse écouler peu à peu une certaine quantité de mercure, jusqu'à ce que sa surface coïncide avec le trait 11,3 ; à ce moment, on a mesuré exactement 111 cm³ 3. Il s'agit maintenant de saturer cet air d'humidité. Pour cela, on recueille le mercure mesuré dans un gobelet, puis on fait couler une goutte d'eau dans la partie élargie du tube e ; l'ouverture c est alors reliée au tube de caoutchouc après que celui-ci a été rempli de mercure jusqu'en haut. On chauffe la partie e sur un bec de BUNSEN ou mieux au bain-marie jusqu'à ce que la goutte d'eau soit évaporée. On laisse alors refroidir à la température ordinaire, on enlève le tube en caoutchouc puis on introduit la

quantité de mercure mesurée et conservée dans le gobelet dans la partie élargie *e*, de telle façon que tout ce mercure reste en *e* lorsqu'on dirige l'ouverture *c* vers le bas. Comme la chaleur de la main a produit une légère dilatation de l'air, on le laisse revenir à la température ordinaire puis on bouche l'extrémité *c*. comme tout à l'heure avec le tube de caoutchouc rempli de mercure. Il est facile de fixer le tube sans que le volume d'air varie. En inclinant convenablement le tube, on fait écouler dans le tube *a* le mercure contenu en *e*, puis on fixe l'appareil sur son suppport. Le volumètre à gaz est réglé une fois pour toutes[1].

Parmi les autres appareils servant au dosage du gaz carbonique, nous devons citer celui de Finkener-Scheibler[2], qui est encore employé en sucrerie, bien qu'il tende à être remplacé par les précédentes et en outre le volumètre à gaz de Lunge, qui peut servir à mesurer n'importe quel gaz. Nous ne décrirons pas ces appareils ici, celui de Lunge a d'ailleurs été décrit dans le premier volume de cet ouvrage au sujet de l'essai du bioxyde de manganèse, dans le chapitre consacré au chlorure de chaux.

Certains analystes préfèrent titrer l'acide carbonique au lieu de mesurer son volume. Dans ce but, on décompose le calcaire en poudre par un excès d'acide chlorhydrique normal, puis on titre en retour par la soude normale, ou de préférence demi-normale, en employant la phénolphtaléine comme indicateur. Le calcul ne présente aucune difficulté particulière.

Contrôle de la fabrication. — Pour contrôler la marche des fours à chaux, il est important d'observer la composition des gaz, l'intensité du tirage et le degré de cuisson atteint. L'analyse des gaz de four à chaux s'effectue comme celle des produits de la combustion décrite dans le premier volume de cet ouvrage (Chapitre IV). Le tirage est généralement si faible que sa mesure au moyen d'un simple tube en U ne fournit pas de résultats assez exacts. On se sert par suite de l'un des modèles d'indicateurs de tirage décrits dans le chapitre suivant (*Poteries*). Pour déterminer le degré de cuisson atteint, la mesure de la température n'est nullement le procédé le plus exact. Si l'on voulait déduire le degré de cuisson atteint de la connaissance de la température du four mesurée au moyen d'un pyromètre, on serait exposé à se tromper complètement. Le degré de cuisson atteint ne dépend pas seulement de la température réalisée dans le four, mais aussi du temps pendant lequel elle a agi. Le résultat désiré est obtenu dans un temps d'autant plus court que la température dépasse davantage un certain minimum ; autrement dit, on atteint le même résultat en peu de temps à une température élevée qu'au bout d'un temps plus long à une basse température. Pour déterminer le degré de cuisson atteint, il faut donc employer des corps qui, comme la pierre à chaux, ne sont pas seulement influencés par la température momentanée mais qui subissent une lente modification, dont les progrès sont visibles,

[1] Cet appareil n'est fourni que par le laboratoire de H. Seger et E. Cramer, à Berlin.
[2] Fresenius, *loc. cit.*, p. 381.

Table indiquant les poids de substance à employer suivant les indications du volumètre à gaz de Sander.

0,0	0,8939	7,6	0,8307	15,2	0,7759	22,8	0,7279
2	0,8921	8	0,8292	4	0,7746	23,0	0,7267
4	0,8903	8,0	0,8277	6	0,7732	2	0,7255
6	0,8885	2	0,8261	8	0,7719	4	0,7244
8	0,8868	4	0,8246	16,0	0,7706	6	0,7232
1,0	0,8850	6	0,8231	2	0,7692	8	0,7220
2	0,8833	8	0,8216	4	0,7679	24,0	0,7209
4	0,8815	9,0	0,8201	6	0,7666	2	0,7197
6	0,8798	2	0,8186	8	0,7653	4	0,7185
8	0,8781	4	0,8171	17,0	0,7640	6	0,7174
2,0	0,8764	6	0,8156	2	0,7627	8	0,7163
2	0,8746	8	0,8141	4	0,7614	25,0	0,7151
4	0,8729	10,0	0,8126	6	0,7601	2	0,7140
6	0,8712	2	0,8111	8	0,7588	4	0,7128
8	0,8695	4	0,8097	18,0	0,7575	6	0,7117
3,0	0,8678	6	0,8082	2	0,7562	8	0,7106
2	0,8662	8	0,8067	4	0,7550	26,0	0,7094
4	0,8645	11,0	0,8053	6	0,7537	2	0,7083
6	0,8628	2	0,8039	8	0,7524	4	0,7072
8	0,8612	4	0,8024	19,0	0,7511	6	0,7061
4,0	0,8595	6	0,8010	2	0,7499	8	0,7050
2	0,8578	8	0,7995	4	0,7486	27,0	0,7038
4	0,8562	12,0	0,7981	6	0,7475	2	0,7027
6	0,8546	2	0,7967	8	0,7461	4	0,7016
8	0,8529	4	0,7953	20,0	0,7449	6	0,7005
5,0	0,8513	6	0,7938	2	0,7437	8	0,6994
2	0,8497	8	0,7924	4	0,7424	28,0	0,6984
4	0,8481	13,0	0,7910	6	0,7412	2	0,6973
6	0,8465	2	0,7896	8	0,7400	4	0,6962
8	0,8449	4	0,7883	21,0	0,7387	6	0,6951
6,0	0,8433	6	0,7869	2	0,7374	8	0,6940
2	0,8417	8	0,7855	4	0,7362	29,0	0,6929
4	0,8401	14,0	0,7841	6	0,7351	2	0,6919
6	0,8385	2	0,7827	8	0,7339	4	0,6908
8	0,8370	4	0,7813	22,0	0,7327	6	0,6897
7,0	0,8354	6	0,7800	2	0,7315	8	0,6887
2	0,8338	8	0,7786	4	0,7303	30,0	0,6876
4	0,8323	15,0	0,7773	6	0,7291		

sous l'influence d'une chaleur prolongée. Les corps les plus convenables sont les pyroscopes préparés à l'aide de mélanges de silicates. On préparait souvent autrefois ces pyroscopes en mélangeant des argiles plus ou moins fusibles. Aujourd'hui, on les remplace avantageusement par les cônes de SEGER, mélanges de silicates, permettant d'apprécier les températures comprises dans d'assez larges limites ; ces cônes présentent le notable avantage de permettre la comparaison des résultats obtenus avec ceux qu'on a atteint dans une autre fabrique. L'emploi des cônes de SEGER étant plus important en céramique que pour la cuisson de la chaux, nous les décrirons en détail dans le chapitre consacré aux poteries.

La température à maintenir pendant la cuisson de la chaux est extrêmement variable et ne dépend pas seulement de la nature du calcaire, du mode de construction du four, de sa capacité, de l'activité du tirage, etc. Il n'est pas rare que cette température varie dans une même fabrique, suivant que l'on est contraint à ralentir la marche des fours continus, par

suite d'un manque de débouché pour la chaux, où qu'il est nécessaire de porter à son maximum leur capacité de production, en raison d'une demande active.

La température théorique de dissociation du carbonate de calcium est de 825° ; théoriquement, il est donc possible de décomposer ce corps dans un four où le cône de SEGER n° 014 est amené à fusion. Mais en pratique, il n'est pas possible de travailler à une température aussi basse ; il serait nécessaire de la faire agir pendant très longtemps et d'éliminer le gaz carbonique au fur et à mesure de sa mise en liberté. La chaux caustique possède la propriété d'absorber de nouveau l'acide carbonique avec avidité, à la température du rouge, dès que la température est un peu inférieure à 825°, qui est le point de dissociation commençant. Cette circonstance exige l'emploi d'une température notablement supérieure à ce point et la température doit être d'autant plus élevée que l'acide carbonique mis en liberté est moins rapidement évacué. C'est ainsi que de petites quantités de calcaire chargées dans un four à briques garni de tuiles cuisent à une température notablement inférieure à celle qu'il est nécessaire de réaliser dans un four entièrement chargé de calcaire. De même, la température à laquelle on cuit le calcaire est beaucoup plus faible dans les fours dont les gaz sont mécaniquement aspirés, en vue de leur utilisation pour la fabrication du sucre ou de la soude à l'ammoniaque, que dans les fours où l'acide carbonique n'est éliminé que par le tirage naturel. La présence de la vapeur d'eau réduit un peu la température nécessaire à la cuisson, en abaissant légèrement la température de dissociation, mais cet abaissement est beaucoup moins important qu'on ne le prétendait autrefois.

Il ressort de ce qui précède qu'il est nécessaire d'établir dans chaque fabrique le degré de cuisson le plus convenable, en se servant de cônes de SEGER. Ce point étant reconnu, on l'observe aussi exactement que possible dans les opérations ultérieures, en conduisant le feu de la même façon. Il est à remarquer que l'emploi d'une température trop élevée et trop soutenue ne conduit pas seulement à une dépense exagérée de combustible, mais aussi à une diminution de valeur du produit obtenu. La chaux trop cuite ne s'éteint que lentement et elle devient même presque impossible à éteindre, lorsqu'elle a été portée à une température beaucoup trop élevée. Le danger de surcuisson est d'autant plus grand que la proportion de silice et d'argile est plus élevée. C'est dans le cas des chaux hydrauliques que la surveillance exacte du degré de cuisson atteint est le plus nécessaire.

Produits fabriqués. — *Chaux pour mortiers aériens.* — L'essai de la chaux cuite doit d'abord établir si elle est assez cuite et si elle ne l'est pas trop. Ces points sont faciles à déterminer d'une part en recherchant si la chaux contient encore de l'acide carbonique, de l'autre en examinant la facilité avec laquelle elle s'éteint.

Pour comparer la valeur de différentes chaux pour les usages pratiques, il est extrêmement important de déterminer leur rendement, c'est-à-dire

le volume de pâte de chaux que l'on peut préparer à l'aide d'une quantité donnée de chaux. Le comité chargé des essais de la chaux par l'association allemande des industries de la chaux, du ciment et de l'argile a fixé dans tous ses détails le procédé qui doit être suivi. Voici la façon d'opérer :

On commence par concasser de la chaux puis on en recueille 5 kg. passant complètement à travers un tamis dont les mailles ont 25 mm. de largeur, mais restant sur un tamis à mailles de 7 mm. Cette chaux étant placée dans une auge de 31 cm. 7 de longeur et autant de largeur sur 40 cm. de hauteur (dimensions intérieures), on y ajoute 6 litres d'eau à 20°C. Dès que l'extinction commence, on verse peu à peu 10 litres d'eau, en remuant continuellement la masse à l'aide d'une spatule de 12 cm. de largeur et 25 cm. de longueur ; il faut opérer de telle façon que la masse reste autant que possible en ébullition et que l'eau froide ne vienne pas immédiatement en contact avec la chaux non éteinte. Deux heures après que l'extinction est terminée, la bouillie de chaux est agitée de nouveau, puis versée sur un tamis possédant 120 mailles au centimètre carré ; on doit se contenter d'agiter le tamis. La bouillie claire est recueillie dans une seconde auge pesée. On détermine le poids du résidu non éteint (incuit) restant sur le tamis; après dessiccation, on essaie de décomposer ces morceaux en les humectant avec de l'eau.

Après 20 heures de repos, on détermine le poids de la bouillie de chaux. La bouillie étant bien remuée, on en mesure, 5 litres que l'on pèse et que l'on introduit dans une poche en feutre, en forme de poire, destinée à servir de filtre et mesurant environ 45 cm. de longueur et 22 cm. de diamètre[1]. Ce filtre doit être préalablement humecté d'eau, exprimé et pesé. On note le poids d'un litre de bouillie et celui du filtre rempli. Le filtre étant lié, pour que son contenu ne s'échappe pas, on le place entre deux plaques métalliques planes, l'ouverture en haut, puis on le charge de 100 kg. pendant 3 heures. L'expression étant effectuée, on pèse le filtre avec la chaux qu'il contient et on retranche du résultrat trouvé le poids primitif du filtre vide. On détermine encore le poids d'un litre de bouillie exprimée et tassée et la quantité d'eau que l'on peut évaporer en chauffant au bain-marie 50 gr. de bouillie.

Pour obtenir des résultats comparables, il est indispensable que l'expérimentateur s'astreigne à appliquer exactement la méthode dans tous ses détails. Tout essai de simplification ou d'amélioration de la méthode conduirait nécessairement à obtenir des résultats non comparables avec les autres et par suite sans valeur.

Un exemple montrera la façon de calculer les résultats de l'essai et de les exprimer. Le poids de 10 litres de chaux en pierre, en fragments mesurant de 0 cm. 7 à 2 cm. 5, a été trouvé égal à 6 kg. 62. L'extinction a duré 5 minutes ; 5 kg. de chaux éteinte tamisés sur un tamis de 120 mailles par centimètre carré ont laissé un résidu pesant 125 gr., soit 2,5 p. 100 par

[1] On peut se procurer ces filtres en s'adressant au laboratoire pour l'industrie céramique de H. Seger et E. Cramer, à Berlin.

rapport au poids de chaux vive. La bouillie de chaux obtenue pesait 19 kg. 65; le poids d'un litre de bouillie (rempli en secouant) était de 1 kg. 209 (moyenne de trois essais). Le poids de 5 litres de bouillie de chaux était par suite de 6 kg. 045 avant l'expression et de 4 kg. 139 après expression. Le poids d'un litre de pâte pressée et secouée a été trouvé égal à 1 kg. 337, tandis que le calcul à l'aide des chiffres précédents indique 1 k. 338 (volume d'eau passé à travers le filtre 6,045 — 4,139 = 1 l. 906, volume du résidu 5 — 1,906 = 3 l. 094, poids du litre $\frac{4,136}{3,094}$ = 1 kg. 338). Les 19 kg. 65 de bouillie fournis par 5 kg. de chaux vive se réduisent donc par l'expression à $\frac{19,65 \times 4,139}{6,045}$ kg. ou $\frac{19,65 \times 4,139}{6,045 \times 1,337}$ = 10 l. 1 de pâte pressée. Ce dernier chiffre 10,1 est le chiffre caractéristique de la valeur de la chaux examinée. Il est évident que l'on ne peut pas dire que le travail en grand fournira exactement cette même quantité de pâte. Mais ce chiffre convient pour comparer la valeur de chaux de qualités différentes. En outre, on établit encore la quantité d'eau que la pâte pressée perd au bain-marie. Dans le cas qui nous occupe, la moyenne de deux essais a été de 54,39 p. 100. Enfin, il est important d'observer la manière dont se comporte le résidu à l'air humide ou au contact de l'eau et d'établir s'il reste inaltéré ou s'il s'éteint ultérieurement. Ce dernier fait démontrerait qu'il y a lieu de craindre que les enduits faits avec la chaux examinée ne soient sujets à se fendre, par suite de l'hydratation ultérieure de grains difficiles à éteindre.

On conseille parfois de se servir de l'aréomètre pour déterminer la richesse des laits de chaux en chaux vive, mais ce procédé est absolument inexact. Il est bien préférable d'opérer par titrage en dissolvant la chaux dans un excès d'acide chlorhydrique normal et titrant en retour par la soude normale ou demi-normale. S'il s'agit d'une pâte ferme, comme celle que l'on emploie comme mortier, il suffit généralement de déterminer la perte de poids qu'elle subit par dessiccation complète au bain-marie pour connaître sa richesse en hydrate d'oxyde de calcium.

On détermine parfois la résistance de mortiers aériens à la compression et à la traction, mais les indications ainsi obtenues ne possèdent qu'une importance secondaire pour l'appréciation de la valeur de la chaux, car les chaux aériennes pures ne possèdent qu'une faible résistance peu de temps après leur emploi et il est nécessaire de pouvoir faire les essais au bout d'un délai assez court pour qu'il soit possible de mettre leurs indications à profit. Les chiffres obtenus prématurément sont si faibles que les erreurs expérimentales dont ils sont inévitablement entachés peuvent conduire à porter un jugement faux sur la valeur de la chaux examinée. Par contre, les essais mécaniques des mortiers de chaux hydrauliques possèdent une grande importance.

Chaux hydrauliques. — Tandis qu'on recherche les calcaires les plus purs pour la fabrication de la chaux aérienne, les chaux hydrauliques ne peuvent être préparées qu'avec des calcaires riches en argile et en silice

désagrégeable. Les calcaires riches en carbonate de magnésium (calcaires dolomitiques) possèdent aussi des propriétés hydrauliques lorsque leur cuisson a été bien conduite, mais le plus souvent à un faible degré seulement. L'analyse complète d'un calcaire ne permet pas de tirer une conclusion certaine sur les propriétés hydrauliques que possédera la chaux cuite, car ces propriétés dépendent complètement de la proportion de silice désagrégée pendant la cuisson, laquelle dépend elle-même de la constitution physique du calcaire. L'analyse des calcaires de ce genre est donc sans utilité, tandis que le dosage de l'alumine, de la silice désagrégée et de la silice non désagrégée existant dans la chaux cuite possèdent une grande importance. On a souvent cherché à établir les proportions respectives de chaux libre et de chaux combinée à la silice contenues dans un calcaire ; aucune des méthodes proposées jusqu'à ce jour n'étant irréprochable nous ne les décrirons pas. Le plus sûr est de s'en tenir à la détermination de la quantité de silice non desagrégée et d'alumine.

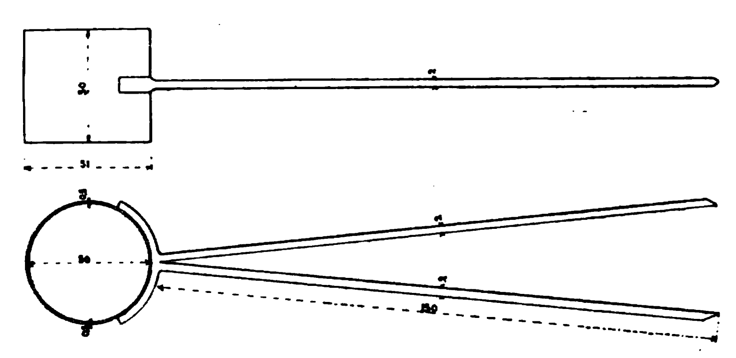


Fig. 4 et 5. — Moule pour l'essai à chaud des chaux hydrauliques.

Par une cuisson ménagée des calcaires dolomitiques, on obtient souvent un produit jouissant de faibles propriétés hydrauliques. Mais la cuisson doit être plus forte qu'on ne l'indique ordinairement et la température doit dépasser le chiffre de 400° qu'on indique parfois. La cuisson doit être assez prolongée pour chasser non pas tout l'acide carbonique, mais cependant la majeure partie, de façon à former un carbonate basique. Le carbonate de magnésie présente la particularité de ne pas se décomposer en magnésie caustique et en acide carbonique à une température déterminée : il fournit une série de carbonates basiques d'autant plus pauvres en acide carbonique qu'il a été soumis à une température plus élevée. Les chaux dolomitiques complètement privées de leur acide carbonique par la cuisson ne possèdent plus de propriétés hydrauliques.

Les chaux renfermant une forte proportion d'argile (15 à 20 p. 100 et plus) ne s'éteignent qu'avec difficulté, même lorsqu'elles ont été cuites avec précaution. Il en résulte qu'on ne peut les employer qu'après les avoir finement pulvérisées, mais non en morceaux. Lorsque la proportion de silice et d'alumine devient encore plus grande, on arrive aux ciments

romains qui doivent être considérés comme le trait d'union entre les chaux hydrauliques et le ciment de Portland.

[Pour savoir d'une façon certaine si une chaux hydraulique contient ou non de la chaux libre, susceptible de gonfler à la longue et de desagréger les mortiers, on soumet la matière à l'*essai de déformation à chaud*, qui est basé sur l'extinction très rapide et le gonflement considérable de la chaux libre lorsqu'on l'éteint avec de l'eau bouillante. Pour effectuer cet essai, on gâche la chaux en pâte ferme, on en remplit des moules spéciaux de forme cylindrique et on laisse la prise complète s'achever sous l'eau. Lorsqu'on a constaté qu'il en est ainsi, à l'aide de l'aiguille de Vicat (voy. plus loin), on immerge le moule plein dans de l'eau bouillante, où on le laisse six heures, en maintenant toujours l'eau en ébullition. On laisse refroidir et on retire le moule. Si la chaux essayée ne contient pas de chaux libre, le cylindre d'essai ne doit présenter aucune trace de fissures et aucun gonflement n'a du se produire.

Les moules spéciaux (fig. 4 et 5) employés pour cet essai sont de petits cylindres en laiton de 30 mm. de diamètre et de hauteur ; l'épaisseur du laiton est 0 mm. 5. Ces cylindres sont fendus suivant une génératrice et de chaque côté de la fente sont soudées deux aiguilles en laiton de 2 mm. de diamètre et 15 cm. de longueur. Lorsque la pâte se dilate par suite de l'extinction de la chaux libre, le cylindre tend à s'ouvrir suivant une génératrice et les pointes des deux aiguilles s'écartent en amplifiant dix fois le gonflement qui s'est produit].

2. BRIQUES SILICO-CALCAIRES

Il y a déjà longtemps que l'on fabrique des briques à l'aide d'un mélange de sable et de chaux seuls ou additionnés de ciment. Mais les agglomérés de ce genre n'ont pu concurrencer industriellement les briques en argile cuite que depuis que Michælis a découvert que les pièces moulées pouvaient acquérir en quelques heures une très grande dureté par l'action de la vapeur à haute pression. Ce résultat peut être obtenu même lorsque la proportion de chaux est faible, 6 à 8 p. 100, suivant la nature du sable. Le durcissement qui se produit est dû à l'action chimique de la chaux sur la surface des grains de sable ; il se forme un silicate de chaux qui agglomère les grains de sable isolés.

Matières premières. — Pour la préparation des briques silico-calcaires, on donne généralement la préférence aux chaux les plus pures, car elles fournissent le meilleur rendement. Cependant, on a aussi observé que la chaux ne renfermant que 85 p. 100 environ de chaux pure conviennent particulièrement bien pour la fabrication des briques silico-calcaires en ce sens qu'elles durcissent plus rapidement et avec une pression de vapeur moindre que les briques de chaux pure. Il semble que les chaux

jouissant de propriétés hydrauliques offrent un avantage sous ce rapport.

En ce qui concerne l'essai de la chaux, le nécessaire a déjà été dit. Pour le fabricant d'agglomérés, ce qui importe le plus, ce n'est pas la composition de la chaux, mais avant tout sa parfaite cuisson et son extinction facile et rapide. Les chaux trop cuites sont dangereuses pour la fabrication ; c'est pour cette raison qu'il est bon d'examiner chaque livraison de chaux au point de vue de sa faculté d'extinction.

Parmi les sables, on préfère aussi les plus purs. Il paraît cependant que les sables argileux fournissent dans certaines conditions des briques d'une dureté suffisante, mais peu résistantes à la gelée. Cette question n'étant pas complètement élucidée, il est bon de se prémunir contre les sables argileux. Pour les applications pratiques, un simple essai de lavage suffit pour doser l'argile. On lave le sable jusqu'à ce que l'eau qui s'écoule soit claire, puis on détermine la perte de poids subie par le sable séché avant et après le lavage.

La grosseur des grains de sable joue un rôle très important en dehors de sa pureté. Un sable qui se tasse bien et dont les grains laissent le moins possible d'espaces libres exige évidemment moins de chaux pour son agglomération qu'un sable occupant à poids égal un plus grand volume. Dans beaucoup de cas, les différentes couches d'un gisement de sable diffèrent extrêmement sous ce rapport, même lorsque la pureté du sable des différentes couches est la même. Il est, par suite, très important de déterminer le poids d'un litre de sable parfaitement sec et bien tassé. Il existe des sables pesant moins de 1600 gr. par litre tandis que d'autres dépassent 1800 gr. Comme la densité du sable quartzeux pur est égale à 2,6 il en résulte que les grains d'un sable pesant 1.600 gr. par litre n'occupent qu'un volume de $\frac{1600}{2,6} = 615$ cm^3 ; les espaces vides représentent donc 385 cm^3. Lorsque le poids du litre est de 1800 gr., les grains de sable prennent 694 cm^3 et il ne reste que 306 cm^3 d'espaces vides. La différence dans les espaces vides peut donc s'élever à 30 et même à 40 p. 100 ; il en résulte une notable différence dans la quantité de chaux nécessitée par chaque sable. Il est par suite tout indiqué de déterminer de temps à autre le poids du litre de sable et de veiller attentivement aux différences des diverses couches de sable. Une autre propriété du sable importante pour la fabrication des agglomérés silico-calcaires, est la plus ou moins grande facilité avec laquelle il est attaqué par la chaux, propriété sur laquelle repose l'agglomération. Il n'existe pas encore de méthode d'un emploi pratique pour établir cette propriété. On est donc réduit à déterminer la résistance à l'écrasement d'agglomérés fabriqués industriellement dans les mêmes conditions en se servant de différents sables.

La question de savoir si un sable convient bien pour la fabrication des agglomérés silico-calcaires ne peut donc être définitivement résolue ni par la composition chimique ni par la grosseur des grains. Seul l'essai pratique est décisif.

La méthode la plus sûre pour se faire une opinion sur la résistance que

l'on peut atteindre avec un sable donné consiste à préparer des cubes identiques à ceux dont on se sert pour l'essai de la résistance des ciments à l'écrasement (voir p. 35). On se sert pour cela d'un moule mesurant 70,7 × 70,7 mm., comme pour les ciments, mais d'une hauteur à peu près double. Par un essai préalable, on détermine la hauteur que prend l'éprouvette remplissant complètement le moule quand on la soumet à l'action de la presse. On calcule ensuite jusqu'à quelle hauteur le moule doit être rempli pour qu'il en résulte une éprouvette exactement cubique. On confectionne ensuite un certain nombre d'éprouvettes cubiques semblables (pas moins de 10), on les soumet à l'action de la vapeur sous pression, dans les conditions du travail industriel, puis on détermine leur résistance à l'écrasement en procédant exactement comme il est décrit pour les éprouvettes de ciment (p. 36 et 48).



Fig. 6. — Appareil de Seger et Cramer pour le dosage de la chaux dans les mortiers.

Fabrication. — Pour une fabrication régulière, il est en premier lieu nécessaire de maintenir aussi constante que possible la proportion de chaux du mélange. Pour pouvoir déterminer la teneur en chaux aussi rapidement que possible, H. Seger et E. Cramer[1] ont indiqué le procédé suivant :

On recueille 200 gr. de masse mélangée que l'on divise en deux portions de 100 gr. La première sert à doser les matières sèches par dessiccation, à l'étuve. On se sert avantageusement pour cela de l'étuve décrite plus loin (p. 25, fig. 7). Dans les autres 100 gr. on dose la chaux.

La burette de forme spéciale (fig. 6), dont on se sert pour cet essai est divisée en demi-centimètres cubes et plonge dans un flacon à deux tubulures qui contient l'acide chlorhydrique de richesse déterminée nécessaire pour l'essai. Cette disposition a pour double avantage de donner à la burette une stabilité suffisante et de rendre son remplissage très facile. Il suffit de presser la poire en caoutchouc pour que l'acide s'élève dans le tube gradué, en passant dans le petit tube intérieur qui commence avant le robinet. Lorsque le tube gradué est rempli et que l'on cesse de presser la

[1] *Tonindustrie-Zeitung*, 1902, p. 1719.

poire, l'acide chlorhydrique se trouvant au-dessus de l'ouverture du petit tube redescend dans le flacon. Comme cette ouverture correspond exactement au trait zéro du tube gradué, la burette se trouve automatiquement ajustée au zéro. Le tube gradué s'élargit à sa partie supérieure en une boule de 50 cm³, dont la présence a pour but d'augmenter la précision des lectures des volumes compris entre 50 et 100 cm³. La liqueur acide est préparée de telle façon que 10 cm³ correspondent à 1 gr. de chaux vive. Comme le tube est divisé en demi centimètres cubes, le dosage de la chaux peut se faire à 1/20ᵉ p. 100 près.

Pour effectuer ce dosage, on pèse exactement 100 gr. de masse silico-calcaire passée à travers un tamis de 60 mailles au centimètre carré. On introduit cette masse dans un flacon à large ouverture bouché à l'émeri, en se servant d'une main en cuivre, on ajoute un petit gobelet de sel ammoniac (25 gr. environ), on remplit le flacon à moitié d'eau en lavant son col avec la fiole à jet, puis on ajoute 20 gouttes de phénolphtaléine et on agite le flacon bouché. On fait ensuite couler 50 cm³ d'acide chlorhydrique de la burette ; la coloration rouge semble disparaître mais elle réapparaît par agitation énergique. On ajoute une nouvelle quantité d'acide et on continue à agiter jusqu'à disparition totale de la coloration rouge. Le titrage est terminé lorsqu'il n'apparaît qu'une coloration rouge vineux au bout de cinq minutes. Le sable mis en mouvement par l'agitation ne gêne pas l'observation du virage, car il se dépose très rapidement au fond.



Fig. 7. — Etuve pour le dosage de l'eau dans les mortiers.

Le nombre des centimètres cubes d'acide employés, divisé par 10, indique la proportion de chaux en centièmes. L'exécution de l'essai est si simple qu'on l'effectue plusieurs fois par jour et même toutes les heures dans le travail industriel.

Si l'on veut effectuer des essais industriels comparatifs avec diverses chaux ou en faisant varier la durée du durcissement, la pression de la vapeur etc., il est très important que les divers échantillons soient préparés dans des conditions identiques. Pour cela, il ne suffit pas de doser la chaux dans le mélange, il faut aussi que la proportion d'eau qu'il contient soit constante. Dans les essais de ce genre, il est toujours nécessaire de déterminer la proportion d'eau ; on y parvient en séchant au bain-marie ou mieux à l'étuve un échantillon de mortier passé à travers un tamis à larges mailles. Si l'on se sert d'une étuve, la température ne doit jamais

dépasser 150°. Pour les usages industriels, il est à recommander de se servir d'un petit four à dessiccation composé d'anneaux en terre réfractaire, comme le montre la figure 7 et chauffé par un brûleur de Bunsen ou par un brûleur de Barthel si on n'a pas le gaz à sa disposition.

Produit fabriqué. — L'essai des agglomérés silico-calcaires a pour but d'établir leurs qualités pour la construction et comprend :

1° Forme et dimensions des briques ;

2° Aspect de la surface et de la cassure ;

3° Densité apparente, poids spécifique et degré de compacité (pouvoir absorbant par l'eau) ;

4° Résistance à l'écrasement ;

5° Résistance à la gelée ;

6° Résistance à l'usure ;

7° Résistance au feu.

Comme tous ces essais se font exactement de la même manière que pour les briques, nous pouvons renvoyer au paragraphe où il est question de ces dernières, dans le chapitre suivant.

3. CIMENTS

I. Ciment romain. — Sous le nom de ciment romain, on désigne certaines chaux cuites analogues par leurs propriétés aux ciments de pouzzolane employés par les anciens romains. Ces ciments sont fabriqués avec des calcaires contenant 25 p. 100 et plus d'argile. Ces calcaires sont d'une cuisson extrêmement facile et perdent toutes leurs précieuses propriétés par une cuisson exagérée. Il faut par suite apporter tous ses soins à observer exactement le degré de cuisson reconnu comme le plus avantageux. Les ciments romains se distinguent des chaux hydrauliques par ce fait qu'ils ne s'éteignent pas en fragments ; ils doivent être finement moulus avant l'emploi. La combinaison avec l'eau ne dégage que peu de chaleur. Le ciment romain moulu possède une couleur jaune brun, brun rouge ou brun noir suivant sa richesse en fer et son degré de cuisson Lorsqu'il est fraîchement cuit, sa prise est généralement très rapide. Elle devient moins rapide par la conservation et cette modification s'effectue dans un temps plus court que pour le ciment de Portland. Dans l'essai de la finesse du ciment romain, il faut tenir compte de ce que les grains trop gros peuvent entraîner la destruction des travaux, en gonflant ultérieurement. Le calcaire brut se rencontre rarement en grandes masses homogènes, on le trouve plus souvent en couches superposées, dont la richesse en argile est variable. Un contrôle permanent des pierres extraites est donc nécessaire, pour rejeter les couches trop pauvres en argile, car elles fournissent facilement un ciment sujet à foisonner.

Après la cuisson, il faut rejeter toutes les roches qui sont colorées en noir par un dépôt de carbone (graphite) dans leurs pores ou par un con-

tact trop direct avec le feu, car ces portions possèdent généralement une tendance à foisonner. Il faut par suite apporter un soin particulier à l'essai de la constance de volume du ciment romain ; l'essai s'effectue exactement comme dans le cas du ciment de Portland.

Les conditions de réception du ciment romain ne sont pas fixées en Allemagne, mais elles le sont en Autriche-Hongrie et en Russie. Leur principale différence avec celles qui sont établis pour le ciment de Portland, c'est qu'on n'exige qu'une plus faible résistance, qui peut n'être que les deux tiers ou la moitié de celle du ciment de Portlaud.

II. Ciment de Portland. — Matières premières. — Il est rare de trouver des calcaires possédant une composition telle qu'ils fournissent du ciment de Portland par simple cuisson, jusqu'à commencement de vitrification. La majeure partie du ciment de Portland qu'on trouve dans le commerce est préparée à l'aide d'un mélange convenable de calcaire et d'argile ou de marne. Toutes les sortes de calcaires peuvent être employées, mais on donne la préférence à celles qui sont les plus faciles à traiter et notamment qui sont plus faciles à broyer. On évite les calcaires fortement dolomitiques, car l'expérience a appris que les ciments magnésiens possèdent souvent le grave inconvénient de foisonner après la prise. Comme matière argileuse, on introduit de préférence dans le mélange de la marne argileuse molle, exempte de sable ou des argiles diluviennes ou alluviennes, c'est-à-dire le plus souvent des argiles ne renfermant pas beaucoup d'alumine.



Fig. 8. — Ballon à robinet pour le dosage rapide de la magnésie.

Nous pouvons nous dispenser d'indiquer ici les méthodes d'essai des matières premières, car l'analyse de l'argile est décrite en détail dans le chapitre suivant et celle des calcaires a déjà été étudiée page 4 et suivantes. Le seul point qui nécessite un examen particulier est le dosage rapide de la magnésie, qui est souvent nécessaire, lorsqu'on se trouve en présence d'un calcaire dont la teneur en magnésie est très variable suivant les différentes couches et qu'il s'agit de reconnaître les bancs riches en magnésie pour les exclure de la fabrication du ciment. La méthode ordinaire étant très longue, il est nécessaire de la remplacer par un procédé rapide, dû à CRAMER.

Dans une capsule en porcelaine, on attaque 2 gr. de calcaire pulvérisé par l'acide chlorhydrique, on dilue avec de l'eau, on fait bouillir, puis on précipite l'alumine, l'oxyde de fer et la chaux par l'acide oxalique et l'ammoniaque en excès. Le liquide contenant les précipités est recuilli

dans un ballon d'un litre portant un petit robinet d'écoulement au tiers environ de sa hauteur (fig. 8).

On refroidit rapidement le liquide sous un robinet d'eau, on le remplit jusqu'au trait, on agite bien puis on laisse le précipité se déposer. Le dépôt est rapide, si l'on a précipité la liqueur bien bouillante et qu'on l'ait rapidement refroidie. Au moyen du robinet, on soutire alors 500 cm^3 Si l'on n'a pas de ballon à robinet à sa disposition, on se sert d'un ballon ordinaire et on prélève les 500 cm^3 à l'aide d'une pipette ou d'un siphon. La liqueur filtrée est additionnée d'ammoniaque et de phosphate de sodium. Toutes ces opérations exigent à peu près deux heures. Le précipité de magnésie obtenu est comparé avec des précipités types conservés dans des flacons bien bouchés ; on peut encore le peser exactement. Cette façon de faire diminue de deux jours le temps nécessaire au dosage.

Fabrication. — Pour produire un bon ciment de Portland, il importe avant tout d'observer exactement les proportions respectives de matières premières qui ont été reconnues les plus avantageuses, en tenant compte des produits naturels dont on dispose, de l'installation que l'on possède et de la marche de la cuisson, conditions qui varient d'une fabrique à l'autre. Il est par suite nécessaire de contrôler d'une façon permanente, la teneur en calcaire du mélange broyé. On y parvient en dosant volumétriquement le gaz carbonique, à l'aide des appareils de Baur ou de Dietrich-Frühling ou en titrant la chaux par l'acide chlorhydrique en excès et la soude normale ou demi-normale. Les détails de ces méthodes ont été données pages 8 et suivantes.

La surveillance de la marche des fours s'effectue comme il a été dit pour la cuisson de la chaux. Pour assurer leur bon fonctionnement, il est bon d'examiner les produits de la combustion de temps à autre et de contrôler régulièrement le tirage et le degré de cuisson. On se sert pour cela des cônes de Seger et des indicateurs de tirage décrits en détail dans le chapitre consacré aux poteries. La cuisson du ciment s'effectue à une température notablement plus élevée que celle de la chaux ; elle correspond à la fusion des cônes de Seger nos 12 à 16, suivant la proportion de calcaire. Cette élévation température est due à la nécessité de vitrifier le mélange.

Produit fabriqué. — Analyse chimique. — L'analyse du ciment de Portland a pour but principal de déterminer si sa composition est comprise entre les limites que l'expérience a fixées pour les ciments de qualité éprouvée. Ces limites sont à peu près les suivantes :

Silice et insoluble	18	à	26	p. 100.
Alumine	4	»	10	»
Oxyde de fer	2	»	4	»
Chaux	57	»	66	»
Magnésie	—	»	5	»
Alcalis	1	»	3	»
Acide sulfurique	—	»	2	»

La perte à la calcination dépasse rarement 3 p. 100. Comme éléments accessoires, on rencontre parfois de petites quantités de protoxyde de

manganèse et de sulfure de calcium. Ce dernier provient de la réduction du sulfate de calcium par les produits d'une combustion incomplète.

L'analyse du ciment s'effectuant comme celle du calcaire, nous renverrons à celle-ci (p. 4 à 7). Le dosage de l'acide sulfurique qui ne présente que peu d'importance pour la chaux est très utile dans le cas du ciment, car l'acide sulfurique ne provient pas seulement des matières premières et du soufre des combustibles; il est souvent dû à l'addition intentionnelle de plâtre. Le plâtre, ajouté même en petites quantités, ralentit la prise du ciment. Comme le ciment récemment fabriqué est le plus souvent à prise rapide et que le commerce demande surtout des ciments à prise lente, on modifie la durée de la prise au gré des consommateurs par l'addition de 1 à 2 p. 100 de plâtre. Une addition exagérée doit être soigneusement évitée car elle produit facilement le foisonnement ultérieur du ciment qui est très redouté. Lors de l'analyse, il faut donc apporter un soin particulier au dosage de l'acide sulfurique.

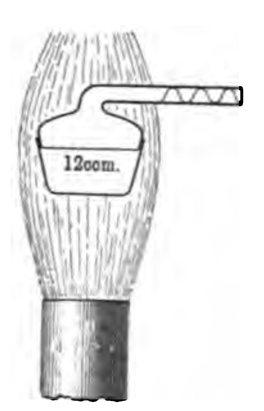


Fig. 9. — Creuset de Wenk pour déterminer la perte à la calcination des ciments.

Lors de la détermination de la perte à la calcination, on obtient souvent des chiffres trop élevés, une partie des alcalis se volatilisant par un chauffage trop intense. Pour éviter cet inconvénient, Wenk se sert du creuset représenté par la figure 7. Ce creuset est muni d'une espèce de chapiteau, fermant hermétiquement, qui dirige les gaz chassés par la calcination dans un tube latéral. L'extrémité de ce tube est assez près de la flamme pour que la vapeur d'eau ne soit pas condensée mais elle est assez froide pour produire la condensation des alcalis volatilisés. Pour éviter que les poussières alcalines déposées ne soient mécaniquement entraînées, le tube latéral contient en outre un fil enroulé en spirale. Les analyses comparatives publiées par l'auteur montrent que les résultats obtenus à l'aide d'un creuset ordinaire sont fortement entachés d'erreur [1].

Pour permettre la comparaison de la composition trouvée pour le ciment avec celle d'échantillons types, on rapporte les résultats obtenus au ciment anhydre et exempt d'acide carbonique. Il ne faudrait pas croire cependant que l'analyse d'un ciment de Portland permette de tirer des conclusions certaines sur sa qualité et sa valeur pratique. L'analyse ne peut fournir que des résultats négatifs, c'est-à-dire qu'elle permet seulement de reconnaître qu'un ciment ne sera pas de bonne qualité, en raison de sa composition. La preuve positive de la valeur pratique d'un ciment doit être fournie par les essais physiques qui possèdent par suite beaucoup plus d'importance que l'analyse.

Essais physiques. — Les conditions de réception à imposer aux ciments

[1] *Tonindustriezeitung*, 1905, p. 339.

de Portland et les méthodes à employer pour les contrôler ont été fixées, en Allemagne, par l'Association des fabricants de ciments de Portland. Ces prescriptions ont été utilisées dans les autres pays pour l'établissement de règles analogues. Avant de s'occuper de l'essai des ciments, il importe de connaître exactement ces règles; tous les détails des méthodes d'essai doivent être ponctuellement observés, alors même qu'ils paraîtraient sans importance, sous peine d'obtenir des résultats non comparables et par suite sans valeur. Nous commencerons donc par reproduire textuellement ces prescriptions.

Définition du ciment de Portland. — Le ciment de Portland est un produit obtenu par calcination jusqu'à vitrification d'un mélange intime de différentes substances, dont les éléments principaux sont des matières calcaires et argileuses, et qui est ensuite amené à l'état de poudre impalpable.

I. *Emballage et poids.* — En principe, le ciment de Portland doit être emballé dans des tonneaux pesant 180 kg. bruts et contenant environ 170 kg. nets ou en demi-tonneaux pesant 90 kg. bruts et environ 83 kg. nets. Le poids brut doit être indiqué sur les tonneaux. Lorsque le ciment est vendu en tonneaux d'un autre poids ou en sacs, leur poids brut doit être indiqué en caractères visibles sur l'emballage.

Les pertes par tamisage ou les faibles variations de poids accidentelles doivent être tolérées jusqu'à 2 p. 100. En plus de l'indication de poids, les tonneaux et les sacs doivent porter en caractères visibles le nom de la maison ou la marque de fabrique.

Remarque : Dans l'intérêt des acheteurs et de la sûreté des affaires, l'adoption d'un poids uniforme est très désirable. Le poids est de beaucoup le plus employé et qui prévaut presque exclusivement dans les transactions internationales est celui de 180 kgr. brut = 400 livres anglaises.

II. *Temps de prise.* — Suivant la destination du ciment, on peut exiger qu'il soit à prise lente ou à prise rapide.

Les ciments sont dits à prise lente lorsqu'ils ne font prise qu'au bout de deux heures ou d'un temps plus long.

Remarque : Pour déterminer le temps de prise d'un ciment, on le mélange avec de l'eau, pendant 3 minutes, s'il est à prise lente, ou pendant 1 minute, s'il est à prise rapide, de façon à former une pâte ferme; cette pâte est étalée en une seule fois sur une plaque de verre de façon à former un gâteau d'environ 15 mm. d'épaisseur s'amincissant vers les bords. La fluidité de la bouillie de ciment servant à préparer ce gâteau est convenable lorsque la masse portée sur la plaque de verre à l'aide d'une spatule ne s'étale vers les bords qu'après plusieurs chocs; il suffit en général d'employer de 27 à 30 p. 100 d'eau pour le gâchage [1]. Le ciment peut être considéré comme ayant fait prise, dès que le gâteau résiste à une légère pression faite avec l'ongle.

La détermination exacte du temps de prise et l'observation du commencement de la prise sont importantes pour les ciments à prise rapide, car

[1] 27 à 30 cm^3 d'eau pour 100 gr. de ciment de Portland.

le ciment doit être travaillé avant qu'il n'ait commencé à faire prise. On se sert pour cela d'une aiguille de VICAT dont la section cylindrique perpendiculaire à l'axe a une surface de 1 mm². On pose sur une plaque de verre un anneau conique en ébonite ayant 4 cm. de hauteur et 7 cm. de diamètre intérieur moyen; cet anneau est rempli de ciment gâché à la même fluidité que tout à l'heure (300 gr. de ciment environ); on le place sous l'aiguille. Le commencement de la prise correspond à l'instant où l'aiguille ne peut plus traverser complètement le gâteau. Le temps qui s'écoule jusqu'au moment où l'aiguille ne laisse plus d'empreinte sensible sur le gâteau solidifié est le temps de prise.

La prise du ciment étant influencée par la température de l'air et celle de l'eau employée, il est à recommander, pour obtenir des résultats comparables, d'opérer avec de l'eau et dans une atmosphère marquant de 15 à 18°. Une température plus élevée accélère la prise, tandis qu'une température plus basse la retarde.

Les ciments à prise lente ne doivent pas s'échauffer sensiblement pendant la prise, tandis que les ciments à prise rapide peuvent manifester une élévation de température sensible.

Le temps de prise des ciments de Portland augmente par une longue conservation, en même temps que leur pouvoir cohésif s'accroît lorsqu'ils sont conservés dans un endroit sec, à l'abri de l'air. On croit généralement que la qualité du ciment de Portland diminue par une longue conservation, mais cette opinion est erronée et la prescription qui veut qu'on ne fournisse que du produit frais doit disparaître des cahiers des charges.

III. *Constance de volume.* — Le ciment de Portland doit posséder un volume constant. L'essai décisif se pratique comme il suit : on prépare un gâteau sur une plaque de verre, on le met à l'abri de la dessiccation, puis au bout de 24 heures on le place sous l'eau. Il ne doit se produire ni déformation, ni fendillement des bords, même après un long temps d'observation.

Remarque : L'essai est effectué avec les gâteaux de ciment confectionnés pour la détermination du temps de prise. Les ciments à prise lente sont placés sous l'eau après 24 heures, mais cependant pas avant que la prise ne soit effectuée. Les ciments à prise rapide peuvent être employés au bout d'un temps moins long. Les gâteaux, surtout ceux de ciment à prise lente doivent être préservés du contact de l'air et de la lumière directe du soleil, jusqu'à ce que la prise soit effectuée; on y parvient en les plaçant dans une boîte couverte ou en les recouvrant de linges humides. On évite par ce moyen la formation des fentes de retrait, qui se produisent en général au milieu du gâteau et qu'un observateur inexpérimenté pourrait confondre avec des fentes de foisonnement.

Si le gâteau se déforme sous l'eau ou se fendille sur les bords, c'est la preuve certaine que le ciment foisonne, c'est-à-dire que la compacité obtenue tout d'abord est peu à peu détruite par une augmentation ultérieure de volume des grains de ciment. Cette désagrégation du gâteau peut être complète dans certains cas.

En général, le foisonnement se manifeste déjà au bout de trois jours ; une observation prolongée pendant 28 jours est suffisante dans tous les cas.

IV. *Finesse de broyage.* — Le ciment de Portland doit être assez finement moulu pour laisser au plus 10 p. 100 de résidu par tamisage sur un tamis de 900 mailles au centimètre carré. Le diamètre des fils du tamis doit être égal à la moitié de la largeur des mailles.

Remarques et explications : Il faut employer 100 gr. de ciment pour chaque essai de tamisage.

Le ciment étant presque toujours employé additionné de sable, et souvent même d'une forte proportion, la résistance d'un mortier est d'autant plus grande que le ciment qui a servi à le fabriquer a été plus finement broyé car le nombre de particules dont les propriétés adhésives sont utilisées est alors plus grand. Il est donc indiqué de déterminer la finesse des grains par tamisage dans les conditions mentionnées.

Mais il serait complètement erroné de vouloir juger de la qualité d'un ciment d'après sa finesse seule, car les ciments tendres, de qualité ordinaire, se rencontrent beaucoup plus souvent très finement broyés que les bons ciments fortement cuits. Ces derniers possèdent en général un pouvoir de cohésion plus grand que les autres, alors même qu'ils sont plus grossièrement broyés. Si le ciment doit être employé en mélange avec de la chaux, il est à recommander de se servir de ciment fortement cuit et très finement pulvérisé ; l'augmentation des frais de fabrication du mortier sera compensée par la grande amélioration obtenue.

V. *Essais de résistanee.* — Le pouvoir de cohésion du ciment de Portland doit être déterminé par l'essai d'un mélange de ciment et de sable. Les essais de résistance à la traction et à l'écrasement doivent s'effectuer suivant un procédé défini, en opérant sur des éprouvettes de même forme et de même section et avec les mêmes appareils. Il est bon de déterminer aussi la résistance du ciment pur.

Les essais de traction s'effectuent sur des éprouvettes dont la section de rupture a 5 cm^2, les essais d'écrasement sur des cubes de 50 cm^2 de surface.

Remarque : L'expérience a appris que la résistance du ciment non additionné de sable n'est pas en rapport constant avec celle du ciment mélangé de sable, surtout lorsqu'il s'agit de ciments provenant de fabriques diverses. Il est donc nécessaire d'opérer sur des mélanges de ciment et de sable.

L'essai du ciment pur est cependant à recommander, lorsqu'il s'agit de comparer des ciments de Portland avec des ciments mixtes ou d'autres produits hydrauliques, car dans ces conditions la résistance propre, qui est la qualité particulière du ciment de Portland et qui fait défaut aux autres produits hydrauliques, apparaît plus nettement que dans les essais avec du sable.

Bien que le rapport entre la résistance à l'écrasement et la résistance à a traction soit variable pour les différents produits hydrauliques, on

apprécie souvent ces produits en se basant uniquement sur leur résistance à la traction. Cette manière de faire conduit à une appréciation inexacte. Comme c'est surtout la résistance à l'écrasement des mortiers qui est utilisée en pratique, l'essai de résistance décisif ne peut être que l'essai d'écrasement.

Pour assurer la comparabilité des essais, il est recommandé de se servir des modèles d'appareils en usage à l'Office d'essais des matériaux de Grosslichterfelde-West, près Berlin.

VI. *Résistance à la traction et à l'écrasement.* — Dans le cas des ciments à prise lente, les éprouvettes préparées avec 3 parties de sable normal pour 1 partie de ciment et abandonnées au durcissement pendant pendant 28 jours (1 jour à l'air et 27 jours sous l'eau) doivent présenter une résistance minima à la traction de 16 kg. par centimètre carré. La résistance à l'écrasement doit être d'au moins 160 kg. par centimètre carré.

Pour les ciments à prise rapide, la résistance au bout de 28 jours est généralement inférieure aux chiffres ci-dessus indiqués. L'indication des chiffres de résistance doit toujours être accompagnée de celle du temps de prise.

Remarques et explications : Comme le pouvoir de cohésion des divers ciments pour le sable peut être très différent, l'addition d'une forte proportion de sable est absolument nécessaire, surtout lorsqu'il s'agit de comparer plusieurs ciments. Le rapport qui a été reconnu le plus favorable et qui est adopté est celui de 3 parties de sable pour 1 partie de ciment (en poids).

Le ciment qui possède une résistance à la traction ou à l'écrasement plus élevée permet dans de nombreux cas l'emploi d'une proportion de sable plus grande. Considéré à ce point de vue, le ciment mérite d'être payé plus cher, plus-value qui est souvent déjà indiquée par sa résistance plus grande à égale proportion de sable.

L'essai de résistance décisif est l'essai d'écrasement au bout de 28 jours ; avant que ce délai ne soit écoulé, le pouvoir de cohésion n'est pas assez développé pour permettre la comparaison de divers ciments. C'est ainsi que divers ciments peuvent fournir les mêmes résultats aux essais de résistance après 28 jours, tandis qu'ils présentent encore des différences notables au bout de 7 jours.

L'essai de traction après 28 jours sert de contrôle pour la marchandise fournie. Si l'on voulait effectuer l'essai au bout de 7 jours seulement, on pourrait le faire après avoir établi par un essai préalable le rapport existant entre la résistance du même ciment après 7 jours et après 28 jours. Cet essai préliminaire peut aussi s'effectuer avec du ciment pur, quand on a établi le rapport existant entre la résistance du ciment pur au bout de 7 jours et celle du ciment additionné de 3 parties de sable au bout de 28 jours.

Toutes les fois que cela est possible, il est bon d'étendre la série des essais sur une longue période de temps en opérant sur des éprouvettes

confectionnées à l'avance. On a ainsi des données sur l'attitude des divers ciments pendant une durée de conservation prolongée.

Pour obtenir des résultats concordants, on doit se servir partout de sable de même grosseur de grains et de même nature. On obtient ce sable normal en lavant du sable quartzeux aussi pur que possible ; après l'avoir séché, on sépare les parties les plus grosses à l'aide d'un tamis à 60 mailles et les parties trop fines à l'aide d'un tamis à 120 mailles (par centimètre carré). Le diamètre des fils des tamis doit être respectivement 0,38 et 0,32 mm.

Comme tous les sables quartzeux traités de la même façon ne donnent pas la même résistance, il est nécessaire de s'assurer si le sable normal dont on dispose fournit des résultats concordants avec ceux que donne le sable normal préparé sous le contrôle de l'Association des fabricants allemands de ciment de Portland. Ce sable est aussi employé par l'Office d'essai des matériaux de Grosslichterfelde-West, près Berlin [1].

Description des essais pour la détermination de la résistance à la traction et à la compression. — Comme il est nécessaire que l'essai d'un même ciment par différents expérimentateurs fournisse des résultats concordants, il importe d'observer exactement les règles indiquées dans ce qui suit.

Pour obtenir des nombres moyens exacts, il faut confectionner au moins 10 éprouvettes pour chaque essai.

a) Mélange du mortier. — Le mélange du mortier composé d'une partie en poids de ciment pour trois parties de sable doit être effectué comme suit, au moyen du mélangeur construit par Steinbruck et Schmelzer : 500 gr. de ciment et 1500 gr. de sable sec sont d'abord mélangés à sec dans une terrine avec une cuillère légère. On ajoute au mélange la quantité d'eau préalablement déterminée. La masse humide est mélangée de nouveau pendant une demi-minute, puis régulièrement répartie dans le mélangeur à mortier et malaxée par 20 rotations de l'auge annulaire.

b) Détermination de la quantité d'eau nécessaire[2]. — La détermination de la quantité d'eau à ajouter au mortier normal s'effectue de la façon suivante, en se servant d'un moule cubique.

Le mélange sec de sable et de ciment est d'abord humecté avec 160 gr. d'eau (8 p. 100) dans un premier essai ; si cela est nécessaire, on fait un second essai avec 200 cm³ (10 p. 100), puis on effectue le mélange dans le malaxeur, comme il a été décrit.

Le moule servant à la fabrication des cubes (fig. 10) est surmonté d'un cadre dont le bord inférieur porte deux rainures.

On introduit 860 gr. de mortier confectionné dans ce moule, puis on soumet la masse à 150 coups frappés par l'appareil à marteaux de Bœhme. C'est la manière dont se comporte le mortier pendant ce battage qui per-

[1] Le sable normal est fourni en sacs de 50 kgr., plombés par l'office d'essai des matériaux, par l'intermédiaire du laboratoire pour les industries de l'argile de H. Seger et A. Cramer.

[2] Voir page 47, première partie.

met de juger quelle est la proportion d'eau qui se rapproche le plus du chiffre exact. La quantité d'eau est bien choisie lorsque la bouillie de ciment commence à s'échapper par l'une des deux rainures entre le 90[me] et le 110[me] coup. La moyenne de trois éprouvettes confectionnées avec la même quantité d'eau est décisive et sert aussi bien pour les éprouvettes de traction que pour celles d'écrasement.

Lorsque les moules sont secs, la sortie de l'eau est plus lente que lorsqu'ils ont déjà servi ; l'essai est par suite incertain lorsque le cadre est employé pour la première fois.

Il n'est pas exact de déterminer la quantité d'eau en observant le moment où la bouillie ressort lors de la préparation des éprouvettes de traction.

c) Préparation des éprouvettes d'essai. — La confection des éprouvettes de mortier normal destinées aux essais de traction et d'écrasement doit s'effectuer comme suit :

On introduit 180 gr. de mortier préparé suivant les instructions qui précèdent dans un moule en 8, s'il s'agit d'éprouvettes de traction ou 860 gr. s'il s'agit d'éprouvettes d'écrasement. Ces moules remplis sont battus de 150 coups à l'aide de l'appareil à marteaux de Bœhme.

La quantité de mortier fournie par 500 gr. de ciment et 1.500 gr. de sable normal est suffisante pour confectionner deux éprouvettes de traction et deux éprouvettes d'écrasement.

Les moules remplis sont posés sur une surface non poreuse dans une boîte fermée dont l'atmosphère est maintenue humide. Les éprouvettes de traction sont démoulées au bout d'une demi-heure environ, celles d'écrasement au bout de 20 heures ; 24 heures après leur confection, les éprouvettes sont sorties des boîtes et plongées dans de l'eau à 15-18°, d'où elles ne doivent être sorties que juste au moment de l'essai.

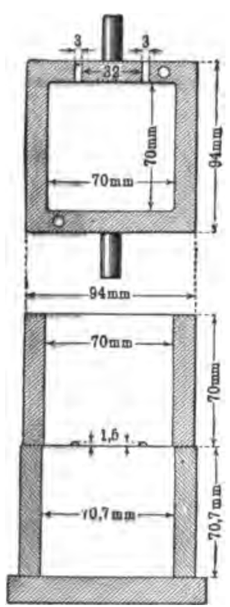


Fig. 10. — Moule en deux parties pour la confection des cubes de ciment.

Confection des éprouvettes de ciment pur. — On huile légèrement les faces intérieures des moules, puis on les place sur une plaque métallique. On pèse ensuite 1.000 gr. de ciment, on ajoute 200 gr. d'eau puis on malaxe la masse pendant 5 minutes, de préférence avec un pilon. On remplit alors le moule, de façon que la surface supérieure soit fortement bombée, en mettant de côté le cadre supérieur. Le mortier qui dépasse est ensuite battu, d'abord légèrement et par côté puis de plus en plus fort à mesure qu'il pénètre dans le moule, jusqu'à ce qu'il devienne élastique et que l'eau ressorte à sa surface. On frappe au moyen d'une spatule de 5 cm. sur 8 de surface et 35 cm. de longueur, pesant 750 gr. dans le cas des éprouvettes de traction et 1.150 gr. pour les éprouvettes d'écrasement.

La surface du ciment est ensuite lissée et les éprouvettes sont traitées comme il est indiqué en *c*.

Comme le battage du ciment pur doit fournir des éprouvettes de même compacité, l'addition d'eau doit être convenablement augmentée si le ciment est très fin ou prompt. La quantité d'eau employée doit toujours être indiquée lorsqu'on relate les chiffres de résistance.

Traitement des éprouvettes lors des essais. — Toutes les éprouvettes sont essayées dès qu'elles sortent de l'eau. Comme le temps employé pour produire la rupture exerce une influence sur le résultat, l'augmentation de charge pendant l'essai de traction doit être de 100 gr. par seconde. La résistance à la traction définitive est la moyenne de 10 essais. Pour obtenir des résultats comparables lors des essais d'écrasement, la pression doit toujours être exercée sur deux faces latérales du cube, jamais sur le fond et la





Fig. 11. — Aiguille de Vicat.

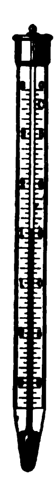


Fig. 12. — Thermomètre pour l'essai des ciments.

partie supérieure travaillée. Le résultat définitif est la moyenne de 10 essais.

Telles sont les prescriptions en vigueur en Allemagne pour les essais de ciment. Les conventions adoptées dans les autres pays reposent sur les mêmes bases mais diffèrent par certaines particularités dont l'indication nous entraînerait trop loin. [Voy. à la fin de ce chapitre les conditions exigées en France pour le ciment destiné à des travaux publics.] Par contre, ces prescriptions nécessitent quelques explications et développements que nous allons donner dans ce qui suit.

Relativement à la définition du ciment de Portland, d'autres rédactions ont été proposées[1]; la modification la plus importante est celle qui précise que seul un produit homogène et non un mélange de différentes substances peut être désigné sous le nom de ciment de Portland.

En ce qui concerne les appareils d'essai dont il est question dans les prescriptions, nous devons donner les détails suivants.

L'aiguille de VICAT nécessaire pour la détermination du temps de prise est représentée par la figure 11. L'anneau en ébonite *a* est posé sur la plaque de verre *b*, puis rempli de 300 gr. de ciment gâché et placé sous la tige *c*, qui pèse 300 gr. et qui porte à sa partie inférieure une aiguille en acier dont la section droite a 1 millimètre carré.

Pour mesurer l'élévation de température qui accompagne la prise du ciment, on se sert d'un thermomètre à maxima, dont le réservoir à mercure est fortement rétréci en bas et par suite facile à enfoncer dans le ciment. Ce thermomètre (fig. 12) étant divisé en cinquièmes de degrés permet la lecture facile en dixièmes de degré ; il doit être observé pendant toute la durée de la prise.

Pour l'exécution de l'essai de constance de volume (III), il est important que les gâteaux aient été conservés dans les conditions prescrites. Le plus sûr est d'employer une caisse en bois revêtue intérieurement de zinc et dont le fond est muni de liteaux, sur lesquels on place les plaques portant les gâteaux. Le couvercle de la caisse est garni d'un feutre épais que l'on maintient constamment humide, afin que l'air de la caisse soit toujours saturé de vapeur d'eau et qu'il ne puisse se former de fentes de retrait. Les fentes dues à un inégal retrait des gâteaux peuvent être facilement prises par un observateur inexpérimenté pour les fentes de foisonnement. Elles se distinguent cependant nettement de ces dernières, car elles sont toujours plus ou moins circulaires ou en spirale tandis que les fentes de foisonnement apparaissent sur les bords ou se répandent en forme de réseau sur tout le gâteau ; lorsque le foisonnement est grand, elles provoquent la désagrégation complète du gâteau. Il n'est pas à recommander de recouvrir les éprouvettes d'un linge humide, car elles peuvent être facilement abîmées lorsqu'elles sont fraîchement préparées.



Fig. 13. — Double tamis pour l'essai des ciments.

L'essai de la finesse de broyage (IV) peut s'effectuer avec un simple tamis carré. L'important est que la largeur des mailles de ce tamis corresponde exactement aux dimensions fixées, ce dont on ne peut être sûr que s'il provient d'une maison réputée On ne se contente pas seulement de déterminer le résidu restant sur le tamis de 900 mailles, on recueille aussi celui qui reste sur un tamis de 5.000 mailles (au centimètre carré). L'importance de ce dernier permet souvent de mieux juger de la valeur du ciment. Un ciment de bonne qualité commerciale ne laisse environ que 5 p. 100 de résidu sur le tamis de 900 mailles et 25 p. 100 sur celui de 5.000 mailles, c'est-à-dire qu'il contient à peu près 70 p. 100 de poudre extrêment fine.

Si l'on a souvent des essais de ciment à faire, on se sert pour le tamisage d'une boîte métallique ronde représentée par la figure 13. Cette boîte possède un couvercle et un fond mobiles. Une seule manipulation permet de déterminer les résidus restant sur les tamis de 900 et de 5.000 mailles.

La quantité de ciment à employer pour l'essai est également de 100 gr. Pour obtenir des résultats exacts, il faut agiter la boîte pendant 10 minutes. Le point délicat de l'essai des ciments réside dans la préparation exacte des éprouvettes de résistance. Si l'on ne suit pas exactement les

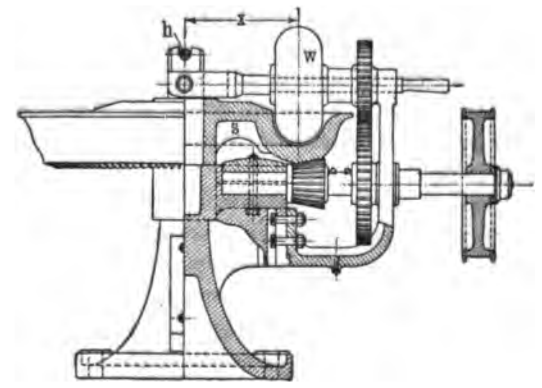


Fig. 14. — Appareil de Steinbrück et Schmelzer pour le mélange des mortiers ; coupe longitudinale et vue extérieure.

prescriptions données, on obtient des indications erronées sur la valeur du ciment.

Les figures 14 et 15 représentent d'une façon schématique l'appareil de Stenkbruck et Schmelzer pour le mélange des mortiers. Le mortier est pressé et malaxé dans l'auge circulaire *s* par le rouleau *w*, qui tourne dans

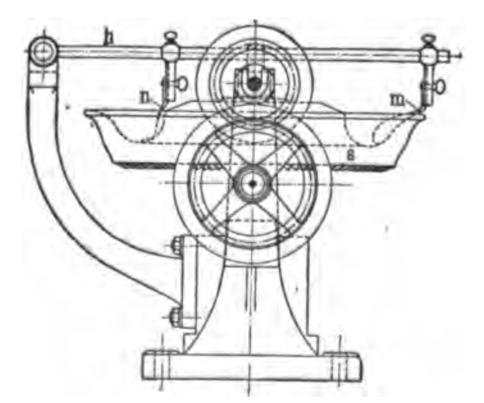


Fig 15. — Appareil de Steinbrück et Schmelzer ; coupe transversale.

le même sens que l'auge, mais avec une vitesse différente. Les deux râcloirs *m* et *n* le ramassent et le retournent. Le râcloir du cylindre *w* n'est pas indiqué sur la figure. Les râcloirs peuvent être soulevées en même temps au moyen du levier *h*. Le rouleau *w* est aussi porté par un axe articulé qui permet de le soulever. Grâce à ces dispositions, il est facile d'enlever le mortier et de nettoyer l'appareil. La commande s'effec-

tue par des engrenages, que l'on fait tourner à la main à l'aide d'une manivelle ou mécaniquement par l'intermédiaire d'une poulie et d'une courroie. Dans ce dernier cas, le dispositif d'embrayage doit être établi de telle façon que l'appareil puisse être arrêté instantanément dès qu'il a fait le nombre de tours prescrits. Sa vitesse doit être telle que l'auge fasse, en pleine marche, 8 tours par minute.

La figure 16 reproduit en grandeur naturelle la forme des éprouvettes de traction. Au point le plus étroit, la largeur est de 2 cm. 25, la surface de section de 5 cm². En cas de contestation, les résultats décisifs sont ceux que fournissent les éprouvettes préparées à l'aide de l'appareil de Boehme. La figure 17 représente cet appareil. Les dents *a* ménagées sur la roue *b* et au nombre de dix commandent un compteur automatique, peu visible sur la figure, en relation avec le volant *c*. Lorsque la roue *b* a fait 15 tours et que le marteau a frappé 150 coups, le compteur est dans une position telle qu'un évidement ménagé sur son pourtour vient au dessus de l'extrémité du levier d'arrêt *e*. Celui-ci tombe et débraie la poulie de commande *f*. Pour remettre l'appareil en marche, on place le marteau *g* verticalement puis on tourne le levier *h* vers la gauche, jusqu'à ce qu'il soit horizontal. Le levier d'arrêt *e* se trouve ainsi soulevé et le mouvement du volant et du compteur devient libre. On fait alors tourner le volant *c* vers la droite jusqu'à ce qu'une goupille placée sur sa face postérieure se trouve en face d'une goupille semblable fixée sur coussinet. Le levier *h* est alors remis dans la position verticale et le marteau abaissé. La mise en marche s'effectue en appuyant sur le bouton *i*, jusqu'à ce que celui-ci vienne en contact avec le levier qui provoque l'embrayage de l'accouplement. Le marteau commence aussitôt à travailler ; dès qu'il a frappé 150 coups, la poulie *f* est de nouveau désembrayée par la chute du levier *e*.

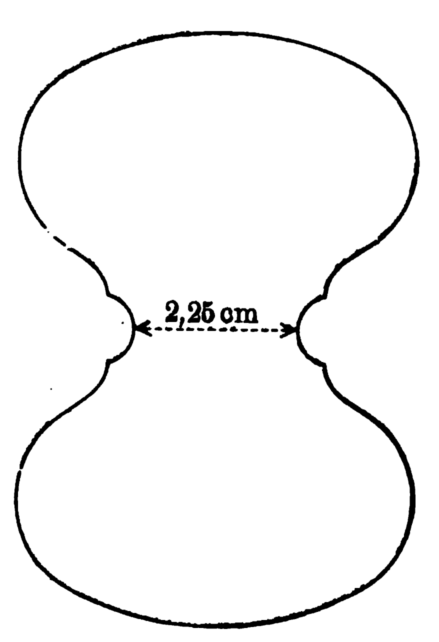


Fig. 16. — Forme des éprouvettes de traction (grandeur naturelle).

Lorsqu'on a un grand nombre d'éprouvettes à préparer, on emploie un appareil multiple représenté par la figure 18. La manivelle ou la poulie doit faire un tour toutes les deux secondes. L'appareil à marteau doit être installé sur de solides fondations en maçonnerie, de façon à éviter toute vibration pendant le battage, lesquelles influenceraient la résistance de l'éprouvette.

Le dispositif de **Martens** servant à maintenir les éprouvettes pendant le battage est représenté par les figures 19 et 20. Il se compose essentiellement de deux colonnes, portant supérieurement les manchons C ; ceux-ci sont pourvus à leurs deux extrémités des nez N^1 et N^2. A l'intérieur des

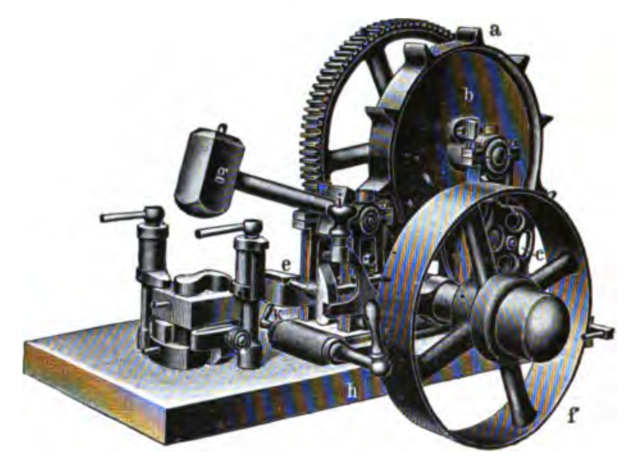


Fig. 17.— Appareil à marteau de Boehme.

manchons est disposé un ressort qui soulève ces derniers, lorsque la vis est desserrée. Une rotation du manchon de 180° permet d'amener le nez N^1 ou le nez N^2 à l'intérieur. La figure 19 montre le nez N^2 tourné vers l'intérieur, afin de maintenir les moules des éprouvettes destinées aux

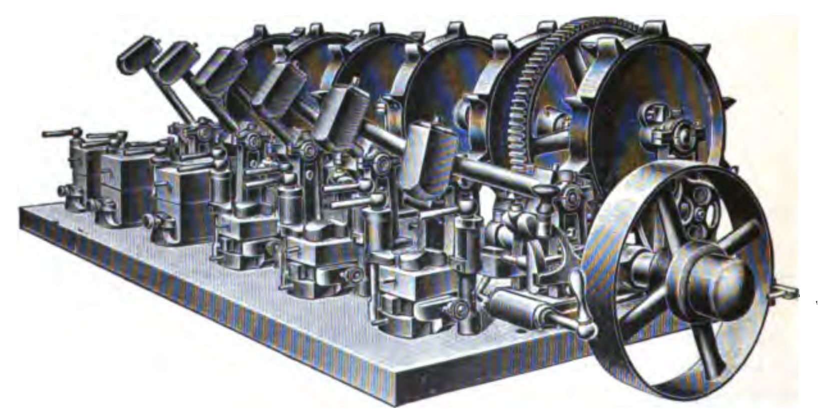


Fig. 18. — Appareil multiple de Boehme.

essais de traction. Dans la figure 20, c'est le moule des éprouvettes pour les essais d'écrasement qui est maintenu par le nez N^1 tourné vers l'intérieur.

En Suisse et en Autriche, la préparation des éprouvettes ne s'effectue pas au moyen de l'appareil de **Boehme**, mais à l'aide de celui de **Klebe**

(fig. 21). Cet appareil permet de régler la hauteur de chute du marteau à

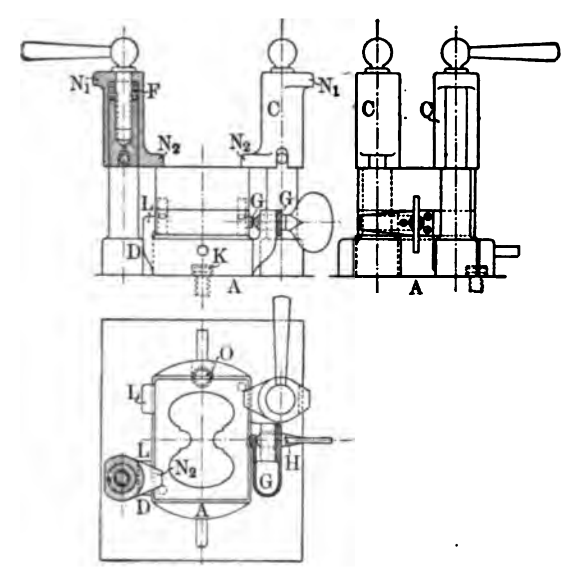


Fig. 19. — Dispositif de Martens pour la fixation des moules des éprouvettes de traction.

25 ou 50 cm. Dans ce but, deux portions d'anneaux de 25 cm. chacun de

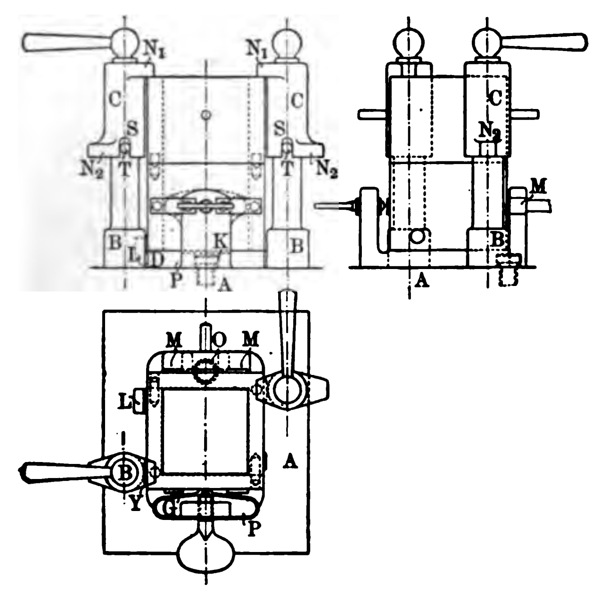


Fig. 20. — Dispositif de Martens pour la fixation des moules des éprouvettes d'écrasement.

longueur, sont vissées sur la périphérie de la poulie soulevant le marteau.

Quand on veut limiter à 25 cm. la course de celui-ci, on dévisse l'une des portions d'anneau. L'appareil est livré avec deux marteaux pesant respectivement 2 et 3 kgr.

D'après les prescriptions en vigueur en Autriche et en Suisse, les éprouvettes cubiques destinées aux essais d'écrasement doivent recevoir 150 coups d'un marteau pesant 3 kgr. et tombant de 50 cm., tandis que les éprouvettes de traction ne reçoivent que 120 coups d'un marteau

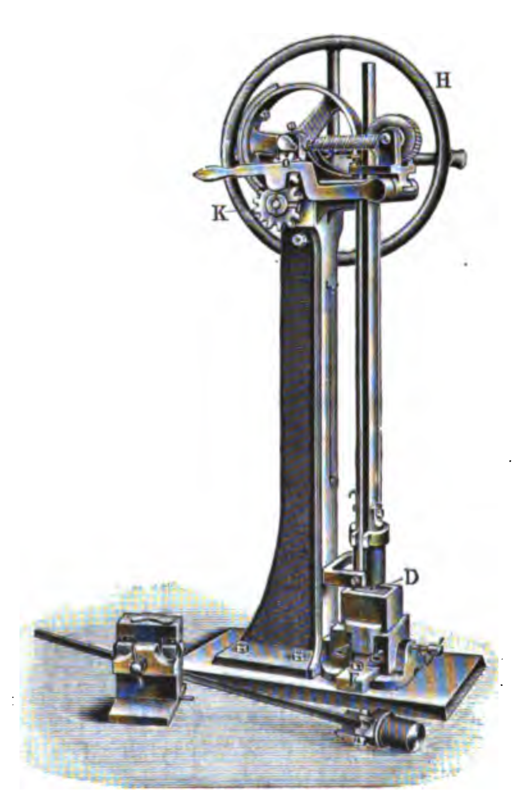


Fig. 21. — Appareil de Klebe pour la préparation des éprouvettes de ciment.

pesant 2 kgr. et tombant de 25 cm. Cette manière de procéder a pour but d'obtenir des éprouvettes de même compacité.

Lorsqu'il s'agit de mettre l'appareil en marche, on commence par mettre en place le marteau nécessaire et par régler la hauteur de chute, puis on amène au zéro le compteur et le dispositif de débrayage. Dans ce but, on commence par faire tourner la petite roue dentée supérieure *o*, jusqu'à ce que le ressort à lame qui frotte sur elle se trouve pris entre deux dents. On tourne ensuite la roue *K*, jusqu'à ce que le nombre de coups à frapper (120 ou 150) vienne se placer au dessous de l'aiguille métallique. Le moule *D* contenant la quantité nécessaire de mortier étant fixé sur la plaque de base de l'appareil à l'aide des mâchoires F, on fait tomber le marteau, puis

on met l'appareil en marche soit à l'aide du volant H, soit à l'aide d'un moteur portant une poulie et un débrayage pour la courroie. Lorsque la hauteur de chute est de 50 cm. on peut frapper environ 40 coups par minute ; ce chiffre peut être porté à 60, quand la hauteur est réduite à 25 cm. La vitesse employée ne doit pas être trop grande, afin que la chute du marteau ait le temps de se produire.

Pour déterminer la quantité d'eau qu'il convient d'employer pour le gâchage du ciment [1], on peut se servir comme repère de la méthode de BURCHARTZ. Un poids connu de ciment étant introduit dans un vase convenable, on lui ajoute de l'eau contenue dans une éprouvette graduée jusqu'à ce que la bouillie bien agitée prenne la consistance d'un sirop, c'est-à-dire qu'elle s'étire en longs fils minces lorsqu'on la laisse écouler de la cuillère qui la contient, sans former de grumeaux. En général, la proportion d'eau nécessaire pour obtenir ce résultat avec le ciment de Portland varie entre 32 et 38 p. 100 en poids ; il est rare qu'elle soit en dehors de ces limites. Avec un peu d'expérience, la proportion d'eau nécessaire peut être déterminée à 1 p. 100 et même 0,5 p. 100 près.

Si le ciment exige n p. 100 d'eau pour arriver à cette consistance sirupeuse, la quantité d'eau nécessaire pour gâcher un ciment à prise lente est de :

$$\text{Eprouvettes en ciment pur } \frac{n+1}{2} ;$$

$$\text{Mortier (1 p. ciment + 3 p. sable) } \frac{n+3}{4} .$$

Pour un ciment à prise rapide, la quantité d'eau est de :

$$\text{Eprouvettes en ciment pur } \frac{n+2}{2} ;$$

$$\text{Mortier (1 p. ciment + 3 p. sable) } \frac{n+6}{4} .$$

Dans la plupart des cas, l'application des formules de BURCHARTZ aux ciments normaux permet de trouver la quantité d'eau exacte à ajouter. Elle peut varier entre 16 et 19 p. 100 ; on la contrôle par battage de quelques éprouvettes. Lorsque l'addition d'eau est convenable, celle-ci apparaît à la surface de l'éprouvette et le mortier de ciment doit être parfaitement plastique.

D'après les prescriptions reproduites plus haut, dans tous les cas douteux, les résultats décisifs sont fournis par les éprouvettes confectionnées mécaniquement. Cependant, les ciments très rapides ne peuvent être battus à la machine, même lorsqu'ils sont mélangés de trois parties de sable, et il est nécessaire dans ce cas d'avoir recours au travail à la main.

Pour battre à la main les éprouvettes de mortier de ciment à prise très rapide, on se sert d'un moule en deux parties assemblées par un ressort (fig. 22) ou des moules appartenant à l'appareil à marteau (fig. 19).

[1] Voir aussi p. 38.

Pour confectionner les éprouvettes, on place sur une plaque de fonte rabotée de 30 $\times$ 20 $\times$ 6 cm., reposant sur une table solide, cinq feuilles de papier buvard imbibées d'eau et sur celles-ci cinq moules humectés d'eau (fig. 22). Si l'on se sert des moules de l'appareil à marteau, on les visse solidement sur leur plaque de base, puis on les place sur la plaque de fonte. Le battage s'effectue comme il a été prescrit pour les éprouvettes en ciment pur.

Le battage à la main présente l'inconvénient de fournir des éprouvettes de densité variable suivant la force musculaire de l'opérateur. Toutes les fois que cela est possible, on doit donc avoir recours à l'appareil à marteau. Si le battage à la main ne peut être évité, on doit déterminer la densité des éprouvettes préparées, afin de pouvoir apprécier exactement les résultats des essais de résistance, car un même ciment fournit des résultats plus élevés, si les éprouvettes sont plus denses que si elles le sont moins. La détermination de la densité s'effectue à l'aide de la méthode indiquée pour établir la porosité des poteries, laquelle sera décrite dans le chapitre suivant.

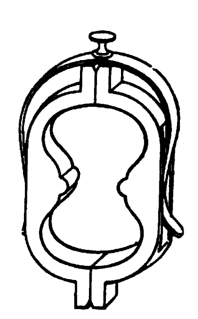


Fig. 22. — Moule démontable.

Pour déterminer la *résistance à la traction* (VI) des éprouvettes, on se sert de l'appareil représenté par la figure 23. Cet appareil est composé de deux leviers. qui multiplient l'effort exercé en *l* l'un par 5 et l'autre par 10, soit au total par 50. On l'utilise comme il suit : L'appareil étant monté comme le représente la figure, et le support du seau *l* étant en place (mais non le seau *c*), on commence par l'équilibrer en avançant ou reculant le poids *k*. L'équilibre est obtenu lorsque la partie supérieure du levier *a* est au niveau du trait tracé sur la tige *h* fixée sur le support. On suspend alors le seau *c* au crochet *l* et l'on glisse l'éprouvette de ciment entre les mâchoires *d* et *e*; les extrémités de ces mâchoires doivent se trouver dans des plans parallèles et horizontaux. Les surfaces intérieures des mâchoires sont arrondies de telle façon qu'elles ne saisissent l'éprouvette qu'en un point, au milieu des surfaces latérales. L'appareil servant à l'écoulement de la grenaille de plomb est ensuite approché du seau, comme l'indique la figure. En tournant le volant *f*, on tend le système de levier de façon à faire monter le seau autant que possible derrière le bec *g*, par lequel s'écoule la grenaille de plomb. La vis doit être souvent graissée, afin que la rotation du volant *f* soit facile et régulière.

On soulève ensuite le registre qui intercepte l'écoulement de la grenaille, jusqu'à ce que la dent *n* du levier d'arrêt pénètre dans l'entaille de la tringle *m* ; le registre est ainsi maintenu dans une position fixe et la grenaille s'écoule en un courant régulier. La charge du seau augmente peu à peu et à l'instant précis où la rupture de l'éprouvette se produit le seau tombe sur la dent *n* qui arrête automatiquement l'écoulement, en fermant le registre. De petites plaques de cuir *p* atténuent le choc violent subi par le système de leviers au moment de la rupture.

L'écoulement de la grenaille est réglé pour qu'il s'écoule 100 gr. de plomb par seconde. Cette vitesse d'écoulement doit être contrôlée de temps à autre à l'aide d'une montre. Le cas échéant, on la fait varier en levant ou abaissant une petite plaque mobile à l'aide d'une vis. Le poids du seau et de son contenu est déterminé sur une balance ordinaire. Comme la charge est multipliée 50 fois et que la section de l'éprouvette est de 5 cm², le poids trouvé, exprimé en kilogrammes, doit être multiplié par 10 pour obtenir la charge de rupture en kilogrammes par centimètre carré. Si ce poids est, par exemple, de 1735 gr., la résistance à la traction est de $1{,}735 \times 10 = 17$ kg. 35 par centimètre carré.

Si l'on désire éviter la pesée de la grenaille, on se sert de l'*appareil de* Schepper, dans lequel l'effort exercé est mesuré par l'allongement d'un ressort à spirale. La figure 24 montre l'appareil en élévation, tandis que la figure 25 représente le mécanisme intérieur. Il se compose de deux leviers

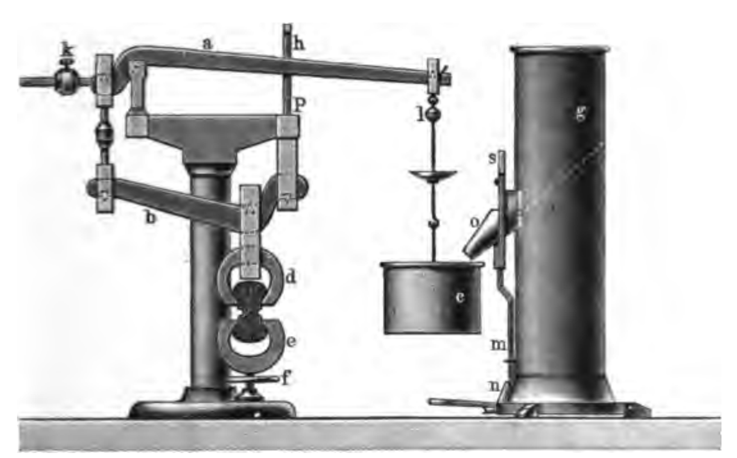


Fig. 23. — Appareil pour la détermination de la résistance à la traction des ciments.

a et *b* reposant sur des couteaux, qui saisissent d'une part le ressort à spirale *f* et de l'autre les mâchoires *d* et l'éprouvette interposée entre elles. En tournant le petit volant *g*, on fait descendre la mâchoire inférieure et on exerce une traction sur l'éprouvette. Une fraction déterminée de cet effort est transmise au ressort à spirale qui s'allonge d'une certaine longueur; c'est cette longueur qui donne la mesure de l'effort exercé. Cet allongement est transmis à l'aiguille *h* par l'articulation *k* et le segment denté *i*. Au moment de la rupture de l'éprouvette, l'aiguille est maintenue dans sa position par le levier excentrique *p*. En même temps, le cliquet *m* vient s'engager dans les dents de la crémaillère *n* et s'oppose au retour en arrière des leviers. La lecture du cadran indique directement la résistance à la traction en kilogrammes par centimètre carré. Lorsque la lecture est faite, on dégage le cliquet *m* en soulevant la tringle *c*, de façon à rendre aux leviers leur liberté de mouvement puis on ramène l'aiguille au zéro en appuyant sur la tringle *s*. Pour pouvoir ramener rapidement

la mâchoire inférieure à hauteur convenable lorsque l'essai est terminé, on tire légèrement la tringle *v* et l'on élève la mâchoire à l'aide du volant *w*.

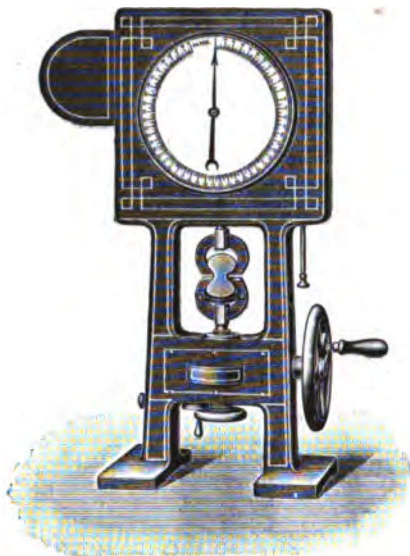


Fig. 24. — Appareil de Schepper (vue extérieure).

Le mécanisme est renfermé dans une boîte close, qui le protège de la poussière. Au lieu de l'actionner à la main, on peut le commander par une petite turbine ou un moteur analogue. Le contrôle de l'appareil ou du ressort s'effectue simplement en suspendant directement des poids à la mâchoire inférieure.

[Dans l'appareil construit par Buignet pour les essais par traction, l'effort est donné par la graduation d'un tube manométrique à mercure. Cet appareil, qui n'est que peu employé dans l'industrie, a l'avantage de produire un effort de traction croissant doucement et sans secousses. On obtient le même résultat à l'aide du dispositif imaginé par Guillot frères et qui est représenté par la figure 26. Avec cet appareil, l'essai est effectué de la manière suivante : L'éprouvette *j* ayant été placée comme le montre la figure, on remonte la partie inférieure du vase *a*, rempli d'eau, au-dessus du niveau inférieur du vase *b*, puis on équilibre le levier *cd* sur la ligne *ef*, marquée sur la tige *g*, par le poids *h*. On tend ensuite sans tirage l'éprouvette *j*, dont la section *kl* doit être de o m^2 o5, au moyen de la vis *m*, et on ouvre le robinet *n*. L'eau s'écoule alors du vase *a* dans le vase *b* par les tuyaux en caoutchouc *o*,*o*. L'eau pénétrant dans le vase *b* pèse sur les leviers et les fait manœuvrer dans le sens des flèches. Dès que

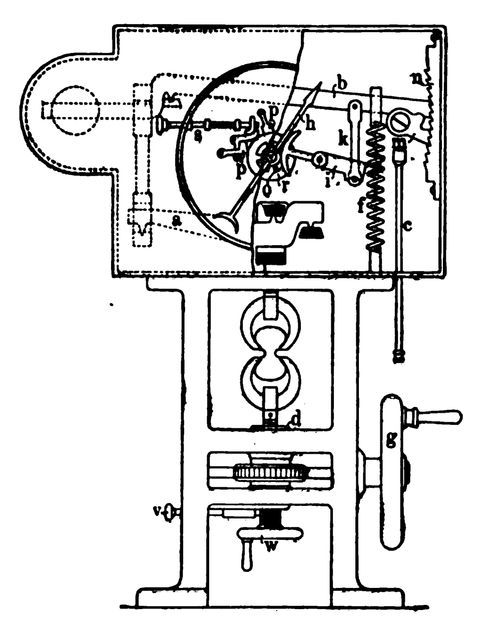


Fig. 25. — Appareil de Schepper (mécanisme intérieur).

la cassure de l'éprouvette a lieu à la section *kl*, on ferme le robinet *n*. Le niveau où s'est arrêté le liquide dans le vase *a* donne, sur le tableau *p*, le poids qui a produit la rupture : en x, le poids par centimètre carré et en *g* le poids pour 5 cm². Si le poids total du liquide du vase *a* n'occasionne pas la cassure de l'éprouvette, on recommence l'essai, en plaçant sur le plateau *rs* un poids de 1 kg., 2 kg. ou 3 kg., qui se traduira par 10, 20 ou 30 kg. sur l'échelle x et par 50, 100 ou 150 kg. sur l'échelle g].

La connaissance de la *résistance à l'écrasement* est beaucoup plus importante que celle de la résistance à la traction, car en réalité le ciment

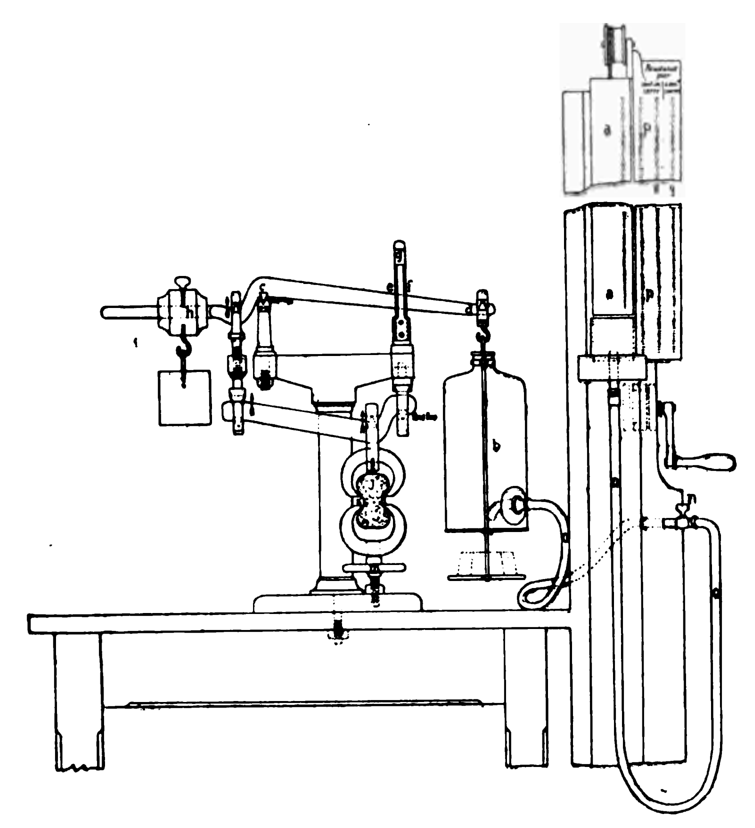


Fig. 26. — Appareil de Guillot.

travaille presqu'exclusivement en compression. Pour la déterminer, on se sert de la presse hydraulique Amsler-Laffon (fig. 27). Bien que cette presse permette d'effectuer un effort maximum de 30 tonnes, la pression est réduite de telle façon par un système de pistons qu'elle peut être lue sur une colonne de mercure, de hauteur commode. Le piston est mû par l'intermédiaire d'un train d'engrenages et d'une manivelle. Il est exactement rodé dans le cylindre dans lequel il se meut et plonge dans l'huile épaisse sans intermédiaire de cuir embouti. Le frottement du piston est ainsi presque complètement évité et son jeu est très facile. Le piston porte à sa

partie supérieure une articulation sphérique mobile en tous sens ; le plateau supérieur est mobile à l'aide d'un volant, si bien qu'on peut presser des corps de toute hauteur sans avoir à faire faire au piston une longue course inutile. Les divisions du manomètre à mercure indiquent directetement la charge totale de rupture et la résistance à l'écrasement rapportée à 1 cm² de surface pressée, à la condition d'employer des éprouvettes ayant 50 cm² de surface.

La pression maxima que l'on puisse produire est de 30.000 kg. Nous ne décrirons pas ici en détail la construction de la presse et les précautions qu'exige son emploi car une instruction précise accompagne l'appareil au moment de sa livraison.

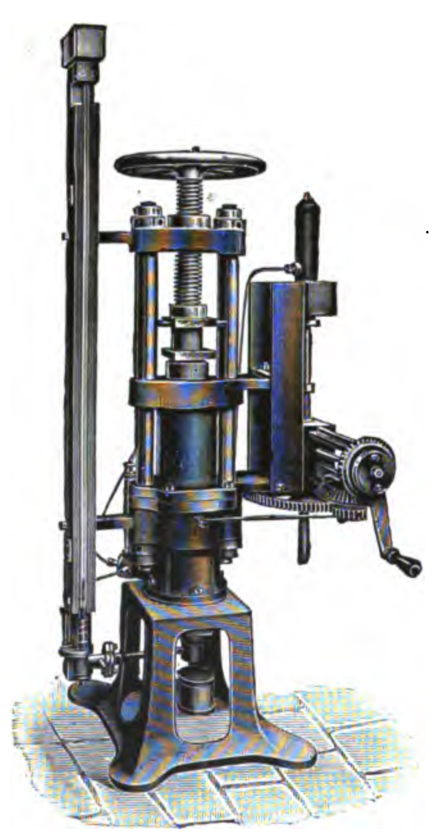


Fig. 27. — Presse hydraulique Amsler-Laffon.

L'essai des ciments au point de vue de leur constance de volume présente une grande importance et il est souvent nécessaire d'être fixé sur ce point dans un délai plus court que celui qui est nécessaire à l'exécution de la méthode d'essai officielle. On a par suite proposé une série d'autres procédés plus rapides parmi lesquels nous décrirons les suivants :

1° L'essai à l'étuve consiste à chauffer les gâteaux ordinaires pendant 3 heures à une température de 160 à 180° ; on peut aussi opérer le chauffage sur une plaque de fer. Les gâteaux ne doivent pas se déformer, ni présenter de fentes sur les bords ou dans la masse ;

2° L'essai précédent peut être rendu plus probant en évaporant simultanément un peu d'eau dans l'étuve. Les gâteaux de ciment sont d'abord pénétrés par la vapeur d'eau et séjournent ensuite pendant toute la durée de l'essai, qui doit être de 4 ou 5 heures, dans une atmosphère chaude et humide.

3° L'*essai de Heintzel* consiste à façonner dans les mains une boule de 5 à 6 cm. de diamètre avec du ciment gâché avec peu d'eau. Cette boule est chauffée pendant trois heures sur une plaque de fer de 12 à 15 cm. de diamètre, par la flamme directe d'un bec de Bunsen. On observe alors s'il s'est formé des fentes dues au foisonnement.

4° *Essai de Michaëlis.* — Les gâteaux de ciment préparés à la façon ordinaire sont placés, après que la prise est effectuée, dans un récipient plein d'eau froide, que l'on porte lentement à l'ébullition. L'ébullition est prolongée pendant trois heures, le récipient étant couvert. Les mauvais ciments se réduisent en bouillie sans consistance, tandis que les moyens se déforment et se sillonnent de fentes sur leurs bords. Les bons ciments de Portland ne sont pas altérés par l'ébullition, ils acquièrent au contraire une dureté remarquable.

5° *Essai de Maclay.* — Cet essai porte sur six gâteaux que l'on éprouve différemment. Aussitôt après sa préparation, sans attendre que la prise soit effectuée, on introduit le premier dans un bain de vapeur à 90-93° C (représenté par la figure 28), dans lequel on l'abandonne pendant trois heures. Un second gâteau est soumis au même traitement après que la prise est effectuée, un troisième après un temps égal au double du premier et un quatrième vingt-quatre heures après la prise. Aussitôt après leur sortie de l'étuve, les quatre gâteaux sont encore placés dans l'eau chaude pendant vingt-quatre heures. Les cinquième et sixième gâteaux sont moins fortement éprouvés. Après la prise, le cinquième est placé dans de l'eau de 15 à 18° et le sixième dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau. Ces essais permettent de grouper les ciments en un certain nombre de classes, suivant leur degré de résistance.

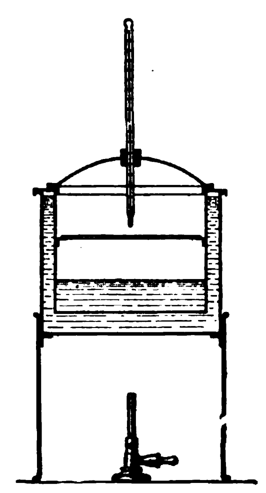


Fig. 28. — Bain de vapeur pour l'essai de Maclay.

6° *Essai de Prüssing.* — Les gâteaux destinés à cet essai sont confectionnés avec peu d'eau et soumis à une forte pression. Le moule employé se compose d'un anneau métallique B à parois épaisses, cylindrique à l'intérieur et un peu conique à l'extérieur, de 8 cm. de diamètre intérieur et 5 cm. environ de hauteur (fig. 29). Cet anneau est divisé en trois parties égales s'ajustant exactement, qui sont maintenues extérieurement par une ceinture, que l'on peut serrer à volonté à l'aide de la clef E. Les trois parties formant anneau sont assemblées à l'aide de la ceinture de serrage et placées sur une forte plaque en fonte rabotée D. On introduit ensuite 100 gr. de ciment gâché avec 5 à 7 gr. d'eau et bien mélangés dans le moule, un peu huilé intérieurement. La surface supérieure ayant été bien lissée, on pose sur le moule la plaque d'acier A, qui remplit exactement le vide intérieur de l'anneau. Le tout est porté, sous une forte presse (fig. 30), puis on fait pénétrer autant que possible le tampon en acier dans le moule.

On obtient ainsi des disques à arêtes vives que l'on abandonne au durcissement comme à l'ordinaire, d'abord pendant vingt-quatre heures dans la boîte de zinc, puis dans l'eau. Un deuxième gâteau est, après vingt-quatre heures de durcissement, placé pendant peu de temps dans l'eau

froide puis dans l'eau à 90°. S'il se conserve en bon état, on l'y laisse pendant longtemps, jusqu'à un mois, en maintenant toujours l'eau à 90°.

Un essai rapide et très net, que l'on peut faire avec les mêmes gâteaux est le suivant : Un gâteau venant d'être préparé est chauffé à 180° environ sur une plaque de fer; on l'humecte alors d'eau versée avec précaution jusqu'à ce qu'il soit pénétré dans toute sa masse, puis on le chauffe de nouveau à 180°.

7° *Essai de Erdmenger.* — Cet essai consiste à soumettre les gâteaux à l'action de la vapeur d'eau à 30 ou 40 atmosphères. On emploie pour cela une chaudière de construction spéciale (fig. 31).

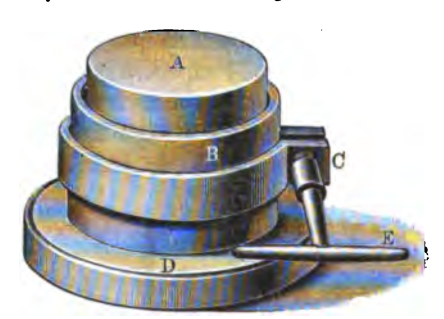
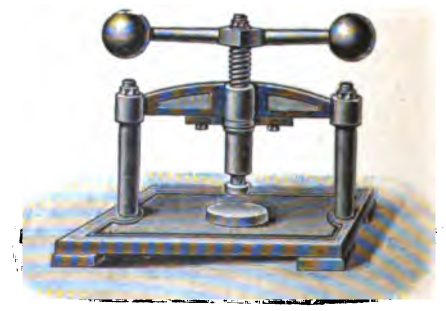


Fig. 29. — Moule pour l'essai de Prüssing.

Tous ces procédés d'essai sont incertains en ce sens qu'il n'est nullement prouvé que les processus chimiques qui s'effectuent dans le ciment en train de durcir sont les mêmes à la température ordinaire de l'air et à une température élevée. Ces processus ne sont pas seulement accélérés par la chaleur, ils peuvent être aussi complètement modifiés et il peut arriver qu'un ciment qui ne résiste pas aux essais précédents se comporte parfaitement bien dans les conditions de son emploi pratique. Cependant, ces essais peuvent toujours fournir un point de repère pour l'appréciation de la valeur d'un ciment, car lorsqu'un ciment supporte bien ces épreuves, on peut en conclure qu'il ne foisonnera pas lors de son emploi en pratique. Mais le fait qu'un ciment ne résiste pas à ces épreuves ne permet pas de conclure sans autre preuve qu'on se trouve en présence d'un ciment sujet à foisonner.


Fig. 30. — Presse pour la compression du gâteau soumis à l'essai de Prüssing.

L'intérêt des procédés rapides d'essai des ciments au point de vue de leur constance de volume ne consiste donc pas à permettre à l'acheteur de se faire rapidement une opinion sur la qualité d'un ciment ; tous ces procédés n'ont de valeur que pour le contrôle de la fabrication. Dans ce cas, il est souvent important de savoir aussi rapidement que possible si le produit donne lieu à des soupçons, afin de pouvoir régler en conséquence le mélange, le procédé de préparation, la cuisson, etc. Par contre, pour l'acheteur, c'est le procédé prescrit officiellement qui peut seul être décisif. Les figures 32 et 33 montrent comment se manifeste le foisonnement avec ce

procédé ; la figure 32 montre un ciment qui foisonne par suite d'une trop forte proportion de chaux et la figure 33 le même défaut dû à l'addition d'une proportion de plâtre trop élevée.

[L'*essai de déformation à chaud* décrit précédemment (p. 22), à propos des chaux hydrauliques, est aussi applicable aux ciments (à l'exception des ciments à prise rapide) et cet essai est prescrit en France par le cahier des charges pour les fournitures destinées à l'exécution de travaux dépendant de l'Administration des travaux publics] [1].

Le fait qu'un ciment foisonne ne permet de conclure à aucune faute déterminée lors de sa préparation, car le foisonnement peut provenir de causes très diverses. En première ligne, des particules de chaux libre provoquent le foisonnement, soit que la proportion de chaux soit trop élevée, soit que les matières premières n'aient pas été assez finement broyées ou qu'elles aient été mal mélangées. Une cuisson défectueuse peut aussi produire le même foisonnement, car par une cuisson trop énergique la chaux perd sa faculté de réaction qu'elle ne reconquiert ensuite que peu à peu. Si cette réaction n'a lieu qu'après que la prise est complète, elle provoque la destruction de la solidité déjà acquise par le ciment. Le foisonnement est souvent produit par la magnésie et c'est pour cela qu'on évite la présence d'une trop forte proportion de ce corps. Cependant, on a établi récemment que le foisonnement n'est pas dû à la magnésie elle-même mais à une préparation défectueuse des matières premières magnésiennes et à une cuisson trop forte du ciment. Il semble établi qu'on peut préparer un ciment irréprochable, même avec 5 p. 100 de magnésie, par un traitement et une cuisson convenables. En tout cas, on doit se mettre en garde contre une teneur en magnésie plus élevée. Le foisonnement peut être encore provoqué par des substances subissant une augmentation de volume en raison d'une décomposition, d'une oxydation ou d'une absorption d'eau ; tel est le sulfure de calcium, qui se transforme finalement en sulfate de calcium hydraté.



Fig. 31. — Chaudière pour l'essai Erdmenger.

Le foisonnement ne survient souvent qu'au bout d'un temps prolongé ; l'observation doit être continuée pendant trois mois au moins. Il existe même des cas où le foisonnement n'a été observé qu'après des années.

Il importe de distinguer du foisonnement les petites variations de volume que subissent avec le temps même les ciments de Portland nor-

[1] [Voir à la fin de ce chapitre l'arrêté ministériel concernant les fournitures de chaux hydrauliques et de ciments destinés aux travaux publics].

maux. Dans l'eau il se manifeste une petite dilatation, dans l'air un faible

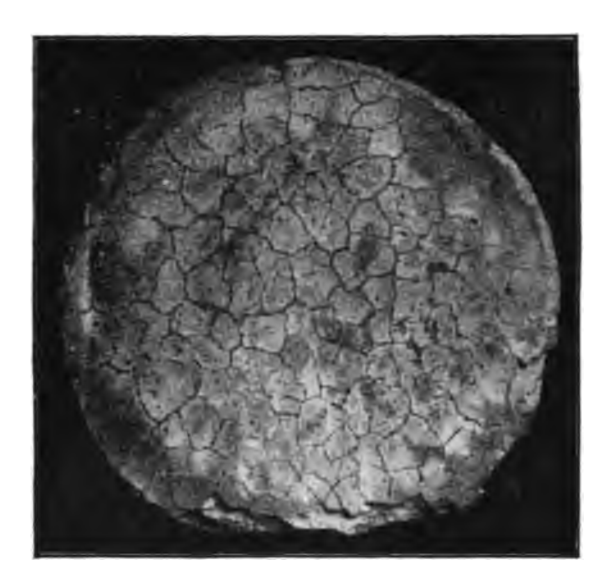


Fig. 32. — Aspect d'une galette de ciment dont le foisonnement est dû à la présence d'un excès de chaux.

retrait ; c'est au commencement du durcissement que ces phénomènes sont les plus sensibles et ils disparaissent complètement par la suite. Ces

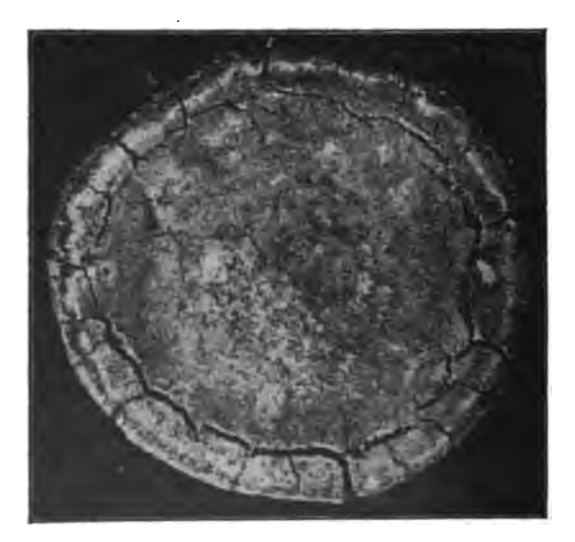


Fig. 33. — Aspect d'une galette de ciment dont le foisonnement est dû à la présence de plâtre.

modifications se maintiennent dans des limites très étroites et il ne peut

être question d'une action nuisible. Pour observer ces phénomènes, on se sert de l'appareil à vis micrométrique de BAUSCHINGER (fig. 34), qui permet de mesurer les variations de longueur d'une éprouvette en ciment. MARTENS a décrit récemment une disposition dont la partie essentielle est reproduite par la figure 35, qui utilise les déplacements d'un levier coudé. Cette disposition présente l'avantage de permettre de laisser en place

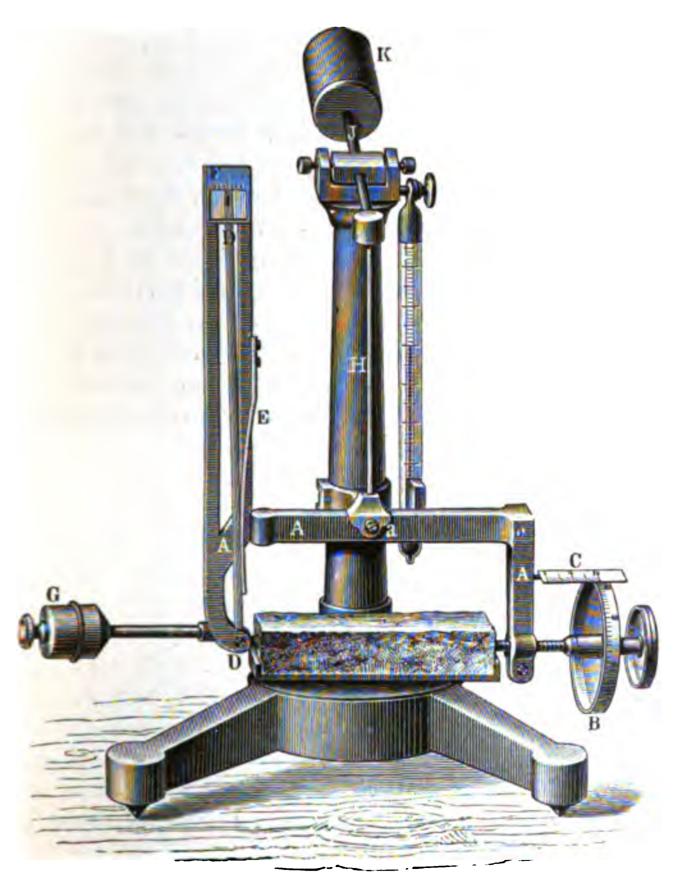


Fig. 34. — Appareil de Bauschinger pour mesurer la dilatation du ciment.

toutes les éprouvettes de ciment pendant la durée de l'observation et d'opérer sur plusieurs échantillons à la fois [1].

En dehors des essais prescrits, pour connaître un ciment à tous les points de vue, il est nécessaire d'effectuer quelques autres déterminations et notamment celle du poids spécifique du ciment, qui fournit une indication sur le degré de cuisson, bien que cette indication ne soit pas absolue comme l'a démontré FERD. M. MEYER. Pour cette détermination, on ne

[1] On trouvera la description de cet appareil dans un opuscule sur les appareils et ustensiles pour l'essai des ciments de Portland édité par le laboratoire pour les industries de l'argile de Berlin.

doit se servir que de ciment calciné. L'appareil le plus employé est le *volumenomètre de* SCHUMANN. Comme le montre la figure 36, il se compose d'un récipient A d'une capacité de 200 cm³ environ, dans le col duquel est rodé un tube B divisé en dixièmes de cm³. Pour se servir de l'appareil, on le remplit de térébenthine jusqu'au trait zéro du tube, puis on introduit 100 gr. de ciment par la partie supérieure élargie en entonnoir. On ferme cette ouverture avec un bouchon et l'on entraîne les particules de ciment accrochées sur les parois du tube en le frappant doucement ou en l'agitant. On fait la lecture lorsque le liquide est clarifié. Le poids, divisé par l'augmentation de volume donne la densité cherchée.

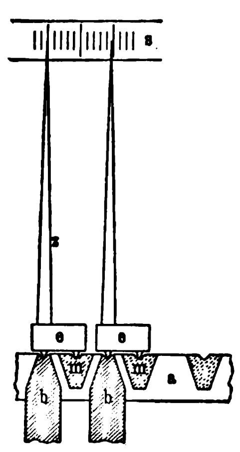


Fig. 35. — Appareil de Martens pour mesurer la dilatation du ciment.

S'il se forme un bouchon de ciment dans le tube lors du remplissage, il est nécessaire de le désagréger par le moyen qui paraît le plus efficace (léger choc, agitation, etc.), avant d'introduire une nouvelle quantité de ciment.

L'appareil de SCHUMANN a été modifié par SUCHIER, par P. BECK et par CANDLOT et LE CHATELIER. Pour la description des modifications de SUCHIER et de BECK, nous renverrons à l'opuscule *Appareils et ustensiles pour l'essai du ciment de Portland* déjà cité.

[L'appareil de CANDLOT et LE CHATELIER (fig. 37) se compose d'un flacon terminé par un tube de 20 cm. de hauteur, présentant un renflement, dont la capacité est exactement de 20 cm³ entre les deux traits horizontaux *a* et *b*, gravés sur le verre. Au-dessus du trait *a*, le tube est gradué en dixièmes de centimètre cube. L'appareil étant rempli de benzène jusqu'au trait *b*, on y introduit un certain poids P du ciment à essayer, au moyen d'un entonnoir dont le tube descend jusqu'à une faible distance au-dessus du trait *a*. Le niveau du liquide s'élève et le volume V occupé par le ciment est égal à 20 cm³ augmenté du nombre de dixièmes de centimètre cube lus sur la graduation ; on a alors :

$$d = \frac{P}{V}.$$

On peut aussi procéder de la manière suivante : On pèse un certain poids de ciment et on n'en verse dans l'appareil que la quantité nécessaire pour faire monter le liquide du trait *b* au trait *a*. Le volume occupé V est alors exactement de 20 cm³ et le poids de ciment correspondant à P est obtenu par différence, en pesant le reste non employé[1].]

L'appareil de ERDMENGER et MANN permet une détermination très commode et sûre de la densité. Il se compose essentiellement d'un tube de 50 cm³ finement divisé. On introduit 50 gr. de ciment à essayer dans un

[1] CANDLOT, *Chaux, ciments et mortiers*, p. 115.

petit ballon de 50 cm³, puis on remplit le ballon de liquide jusqu'au trait à l'aide du tube gradué. La quantité de liquide restant dans le tube gradué indique le volume du ciment. Cet appareil, considérablement amélioré par H. SEGER et L. CRAMER possède aujourd'hui la forme représentée par la figure 38. Le flacon à deux tubulures porte un tube gradué muni d'un robinet latéral; sa partie supérieure élargie contient 30 cm³. La partie inférieure mesure 20 cm³ et est divisée en vingtièmes de centimètre cube. A l'intérieur du tube gradué est disposé un tube ascendant de faible diamètre, qui plonge dans le liquide du flacon bitubulé. L'extrémité supérieure de ce tube correspond avec le trait 50 cm³. En insufflant de l'air dans le flacon à l'aide de la poire en caoutchouc, on fait monter le liquide

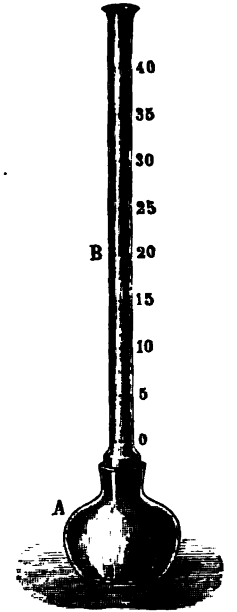


Fig. 36. — Voluménomètre de Schumann.

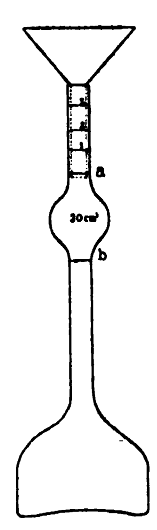


Fig. 37. — Densimètre de Candlot et Le Châtelier.

dans le tube gradué et on le remplit jusqu'au trait 50. Lorsque la pression cesse, le liquide au-dessus du trait 50 s'écoule par le tube central et la burette est amenée automatiquement au zéro. Le tube gradué est environné lui-même d'un tube rempli d'eau, qui évite les variations de température pendant l'expérience. Le tube gradué et le flacon sont fixés sur un support, mais il est facile de les séparer quand on le désire, ce qui n'est d'ailleurs généralement pas nécessaire, en particulier lors du remplissage.

Nous devons encore citer le *voluménomètre de* MEYER qui présente l'avantage de permettre une lecture très exacte, car la graduation du tube est bornée aux limites entre lesquelles la densité du ciment de Portland

peut être comprise. Cet appareil se compose, comme le montre la figure 39, d'un pycnomètre, relié à un tube gradué de forme particulière R, au moyen d'un tube de caoutchouc. Pour la détermination, on emploie 30 gr. de ciment qui occupent toujours un volume compris entre 9 et 10 cm^3. Par suite, la partie du tube gradué comprise entre 9 et 10 cm^3 est seule exactement divisée en centièmes de centimètre cube. Le tube gradué R porte pour cela une partie inférieure élargie contenant exactement 9 cm^3. Pour se servir de l'appareil, on remplit de liquide le pycnomètre et le tube

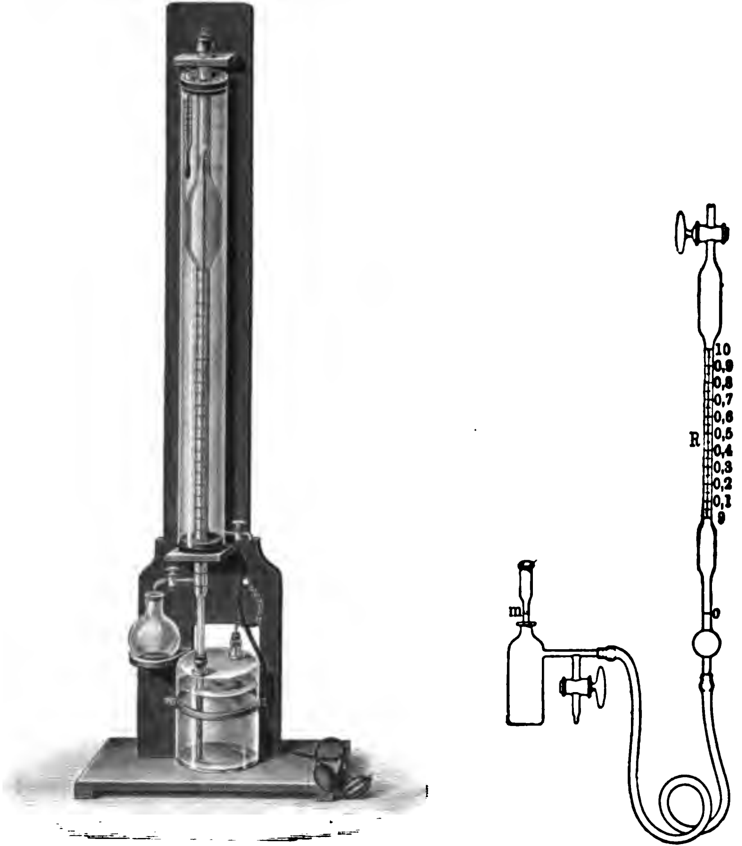


Fig. 38. — Appareil Seger et Cramer pour déterminer la densité du ciment.

Fig. 39. — Voluménomètre de Meyer.

gradué jusqu'aux traits *m* et *o*. En soulevant le pycnomètre, on fait passer le liquide qu'il contient dans le tube gradué. On introduit alors 30 gr. de ciment dans le pycnomètre, on y laisse de nouveau pénétrer le liquide jusqu'au trait *m* en l'abaissant, puis on lit le niveau du liquide dans le tube gradué. La densité s'obtient en divisant 30 par le nombre de centimètres cubes lus. Pour faciliter les manipulations, l'appareil est fixé sur un support non représenté sur la figure. Au lieu de 0,1, 0,2, il faut lire sur cette même figure 9,1, 9,2, etc.)

Lorsqu'il s'agit d'apprécier un ciment, on détermine généralement aussi le *poids du litre*. Cependant, la connaissance de cette donnée ne permet de tirer aucune conclusion certaine sur la qualité du ciment, car il peut arriver qu'un ciment de mauvaise qualité, grossièrement broyé, pèse plus par litre qu'un ciment bien cuit et très finement broyé. On détermine successivement le poids d'un litre de ciment non tassé et bien tassé. Pour la première détermination, on se sert d'un plan incliné suivant un angle donné, sur lequel on jette le ciment pour le faire glisser dans le récipient d'un litre (fig. 40). La forme du récipient n'étant pas sans influence sur le résultat, on le prend d'une hauteur égale aux deux tiers du diamètre (hauteur 82 mm. 7, diamètre 124 mm. 1). On peut aussi se servir de l'entonnoir de Bernoully (fig. 41). Dans cet entonnoir plonge une

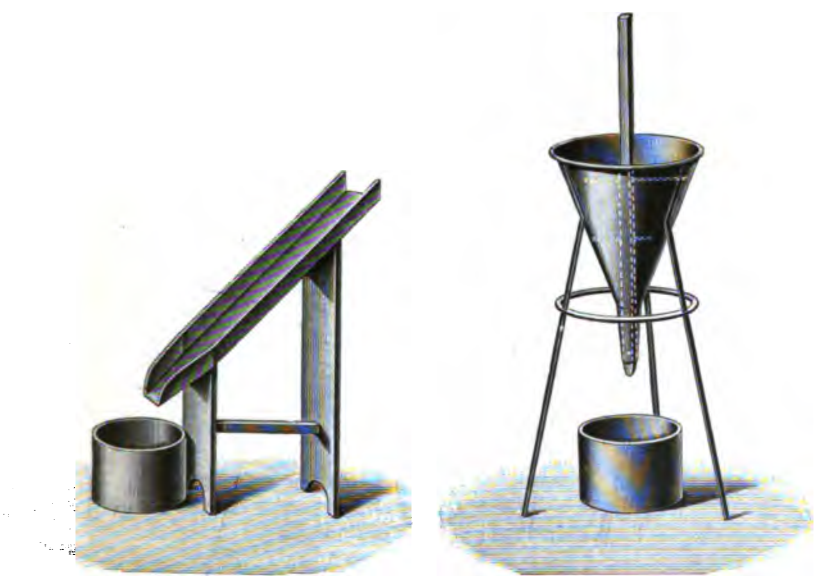


Fig. 40. — Plan incliné pour le remplissage d'un litre de ciment.

Fig. 41. — Entonnoir de Bernoully.

barre de bois de section carrée ayant 10 mm. de côté. Cette barre porte deux tringles en croix qui la maintiennent dans une position verticale au centre de l'entonnoir. Le ciment s'écoule dès qu'on soulève cette barre. Cet appareil est employé en France comme appareil normal sous une forme un peu modifiée.

Le professeur Gary a proposé d'adopter aussi cet appareil en Allemagne avec quelques modifications (fig. 42). Ces modifications consistent dans l'emploi d'un fond perforé de trous et dans la fixation des dimensions de l'appareil telles qu'elles sont indiquées sur la figure. Le diamètre et la hauteur du récipient d'un litre sont exactement dans le rapport de 3 à 2.

La Commission française des méthodes d'essais des matériaux de construction a adopté, pour la détermination du poids du litre (densité

apparente), le dispositif représenté par la figure 43, lequel se compose d'un entonnoir vertical, dont la section circulaire a 2 cm. de diamètre à la base et 15 cm. à une hauteur de 15 cm. au-dessus de cette base ; à cette hauteur, est placée une tôle perforée ayant, par décimètre carré, environ 1050 trous de 2 mm. de diamètre. L'entonnoir, qui est supporté par un trépied, se termine inférieurement par un ajutage de 2 cm. de diamètre et 10 cm. de longueur. Pour faire un essai, on place d'abord la mesure, ayant un litre de capacité et 10 cm. de hauteur, à 5 cm. au-dessous de l'ajutage de l'entonnoir. On verse ensuite le ciment dans ce dernier, par quantités de 300 à 400 gr., que l'on force à traverser le tamis à l'aide d'une spatule en bois de 4 cm. de largeur. On arrête le remplissage lorsque la base du cône, qui s'élève peu à peu au-dessus de la mesure a atteint le bord supérieur de celle-ci. On enlève alors le ciment en excès, en faisant




Fig. 42. — Entonnoir de Gary.



Fig. 43. — Appareil de la Commission française des méthodes d'essais des matériaux de construction.

glisser sur ce bord une lame bien droite, tenue dans un plan vertical. On adopte comme poids du litre la moyenne des résultats obtenus dans cinq opérations successives. Il est convenable d'effectuer les essais sur le ciment tel qu'il est livré et sur la poudre fine ayant passé à travers le tamis de 4900 mailles. Dans tous les cas, on indiquera, en même temps que le poids du litre, le degré de finèsse de mouture de l'échantillon sur lequel on aura opéré [1].]

Pour déterminer le poids d'un litre de ciment bien tassé, il n'est pas nécessaire d'employer un dispositif particulier. Pour les produits commerciaux de bonne qualité ce poids varie entre 1600 et 1800 gr.

Le dispositif le plus convenable pour déterminer l'*imperméabilité à l'eau* d'un mortier de ciment est celui de Boehme, qui a été adopté par l'office pour l'essai des matériaux de Charlottenbourg. Cet appareil com-

[1] Ed. Candlot, *Chaux, ciments et mortiers*, p. 116.

prend un régulateur de pression, un appareil pour la réduction de la pression, muni d'un manomètre, et les appareils servant à fixer les disques de ciment en expérience. La disposition adoptée est telle que l'eau sous pression se renouvelle constamment et que la pression se maintient toujours à la hauteur réglée une fois pour toutes et pouvant être comprise entre 1 et 10 atmosphères, malgré la perte de charge due à l'eau ayant traversé le ciment. On peut essayer simultanément six éprouvettes ayant la forme d'un disque. Ces éprouvettes sont fixées à l'intérieur de boîtes en fonte (fig. 44) et maintenues par un écrou ; deux anneaux en caoutchouc rendent les joints hermétiques. Un cylindre en verre sert à recueillir l'eau ayant filtrée à travers le ciment. Les éprouvettes ont environ 71 mm. de diamètre et les anneaux de caoutchouc laissent au centre une surface libre d'environ 21 cm². L'eau recueillie dans le cylindre en verre est mesurée, ce qui donne le degré de perméabilité du ciment.

Pour déterminer la résistance à la flexion des éprouvettes de ciment, on se sert d'un dispositif indiqué par Michaelis et qui constitue une modification de l'appareil servant à mesurer la résistance à la traction. Le dispositif (fig. 45) se compose d'une pièce A portant deux étriers *BB*. Le volant articulé permet d'élever ou d'abaisser à volonté la pièce A. L'application de la force s'effectue sur la face inférieure de l'éprouvette et en son milieu, au moyen du couteau C et de la suspension. La section de l'éprouvette et l'écartement des couteaux *B*, *B* sont déterminés une fois pour toutes, afin de simplifier les calculs. La longueur de l'éprouvette comprise entre les couteaux est de 256 mm. et sa section carrée a 4 cm. de côté. Dans ces conditions l'effort de flexion σ est égal à 30 fois la charge appliquée à l'extrémité du levier lequel multiplie cette charge par 50. Si les dimensions adoptées sont différentes, on calcule l'effort de flexion à l'aide de la formule $\sigma = \frac{3\,P.L}{2B.h^2}$, dans laquelle *P* représente la charge, *l* la distance entre les points d'appui extrêmes, B la largeur et *h* la hauteur de l'éprouvette.

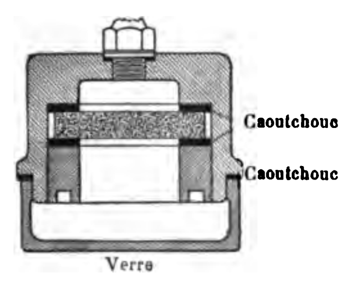


Fig. 44. — Appareil pour l'essai de la perméabilité des ciments.

La résistance des éprouvettes de ciment à l'usure mécanique se détermine comme celles des briques, des carreaux de terre cuite etc. Nous renverrons par suite au chapitre relatif aux poteries, où cette question est traitée en détail.

En terminant, nous décrirons encore un ensemble d'ustensiles qui rend de grands services, lorsqu'il s'agit de se faire rapidement une opinion approchée sur la durée de prise, la constance de volume et même, jusqu'à un certain degré, sur la résistance d'un ciment. Ces appareils rendent surtout service sur le chantier, lorsqu'on veut s'assurer si on ne se trouve pas en présence d'un ciment de qualité inférieure, sans entreprendre un essai

approfondi. Le dispositif indiqué par Ritter est représenté par la figure 46. Il se compose d'un gobelet *a*, pour le gâchage du ciment d'un couteau *b*, servant de truelle, d'un mesureur pour le ciment *c* et d'un mesureur pour l'eau *d*, d'un moule conique intérieurement *e*, avec trois baguettes de fer, d'une plaque de fer *f*, d'une cuve en zinc *g* et d'une cuillère en fer *h*.

On commence par étendre sur la plaque de fer *f* une feuille de papier buvard de même grandeur abondamment humectée, sur laquelle on pose le moule. Le gobelet mesureur est rempli de ciment à l'aide de la cuillère, sans le tasser aucunement, ce qui doit correspondre à 100 gr. de ciment à peu près. Le ciment est ensuite versé dans le grand gobelet *a*. On remplit le gobelet d'eau jusqu'au trait, ce qui doit correspondre à 30 cm³, puis on

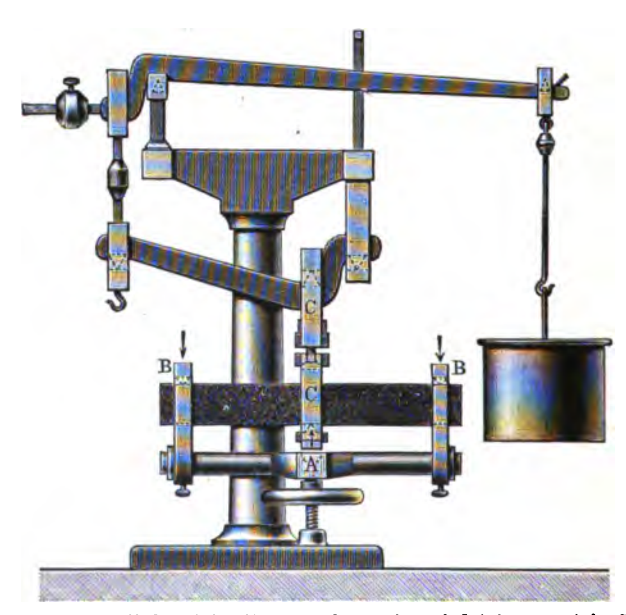


Fig. 45. — Appareil de Michaelis pour déterminer la résistance à la flexion.

le vide également dans le grand gobelet. On mélange vivement le ciment et l'eau à l'aide de la spatule pendant deux minutes environ, de façon à obtenir une bouillie ayant à peu près la consistance d'un sirop. Avec un peu d'habitude, il est facile de juger si les proportions respectives de ciment et d'eau doivent être modifiées. La bouillie de ciment est versée dans le moule que, l'on frappe légèrement sur les côtés de façon à la répartir uniformément.

A partir du moment où l'on a enfoui les trois tringles dans les encoches ménagées sur les côtés, on note le temps. On retire les tringles latéralement au bout d'une demi-heure à une heure et demie, lorsque la bouillie de ciment est assez prise pour ne plus couler. A des intervalles de 15 à 30 minutes, on éprouve le ciment avec l'ongle. Lorsqu'une

légère pression de celui-ci ne laisse plus de trace, on considère le ciment comme pris.

Le temps écoulé depuis que l'on a versé le ciment dans le moule jusqu'à la prise est noté sur la plaque de ciment à l'aide d'un crayon tendre. Il est à recommander de laisser encore la plaque de ciment pendant une une demi heure dans le moule avant de l'enlever. La plaque de ciment retirée est ensuite retournée, puis abandonnée pendant 24 heures, à compter du moment de sa préparation. Elle est ensuite placée dans la cuve de zinc remplie d'eau pure, de façon qu'elle soit complètement recouverte.

Au bout de deux ou trois jours de conservation sous l'eau, on enlève la plaque de ciment, on l'examine attentivement pour reconnaître s'il s'est formé des fentes sur les bords, lesquelles indiqueraient le foisonnement du ciment, puis on les brise suivant la division médiane. Les deux moitiés obtenues sont remises dans la cuve. Après un nouvel intervalle de trois à six jours, on brise l'une des moitiés, puis enfin l'autre au bout de deux ou trois semaines. Les quatre parties ainsi obtenues peuvent être encore conservées à l'air pour une observation. L'effort nécessaire à

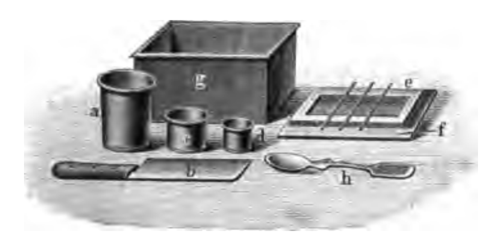


Fig. 46.— Appareils de Ritter pour l'essai rapide des ciments.

chaque fois pour briser la plaque de ciment à l'endroit des encoches permet d'apprécier si le ciment examiné a acquis une dureté et une résistance croissantes et aussi de comparer différents ciments au point de vue de la résistance qu'ils atteignent.

III. Ciments mixtes. — Parmi les ciments mixtes ayant acquis une grande importance, il faut citer le ciment de fer de Portland et le ciment de pouzzolane ou de scories.

Le *ciment de fer de Portland* s'obtient en faisant cuire, jusqu'à commencement de vitrification un mélange de calcaire et de scories de haut fourneau. La masse broyée est mélangée avec des scories auxquelles on a communiqué des propriétés hydrauliques en les granulant par coulée dans l'eau et en les séchant ensuite à une température modérée. Dans l'essai des ciments de ce genre, il importe surtout de déterminer la quantité de scories ajoutée ultérieurement. D'après les déclarations de l'association des fabricants de ciment de fer de Portland (mai 1902) le ciment de fer de Portland doit contenir au moins 70 p. 100 de ciment de Portland riche en chaux et par suite 30 p. 100 au plus de scories broyées. Au bout de 28 jours, les éprouvettes faites avec un mélange de trois par-

ties de sable normal et une partie en poids de ciment doivent présenter une résistance minima de 18 kg. à la traction et de 180 kg. à l'écrasement, par centimètre carré.

On a cherché autrefois à reconnaître la proportion de scories ajoutées en se basant sur la densité, la perte à la calcination et l'alcalinité de l'eau agitée avec un poids connu de ciment. Ces procédés sont complètement incertains. La manière dont le ciment se comporte avec le permenganate fournit déjà de meilleurs résultats, car la majeure partie du fer contenu dans les scories de haut fourneau est à l'état de protoxyde, tandis que dans le ciment il est à l'état de peroxyde. Le sulfure de calcium qui ne manque jamais dans les scories agit aussi comme réducteur sur la liqueur de permanganate. Mais depuis l'adoption des fours tubulaires tournants pour la cuisson du ciment, le ciment de Portland normal contient souvent de notables quantités d'oxydule de fer et un peu de sulfure de calcium. Il résulte de là que si un ciment absorbant peu de permanganate peut être caractérisé comme ne renfermant pas de scories, on ne peut reconnaître sûrement la présence de scories à l'absorption d'une notable quantité de permenganate. Pour cet essai on traite 1 gr. de ciment passé au tamis de 5000 mailles par 150 cm³ d'acide sulfurique étendu (1 volume d'acide dilué de densité 1,12 et 2 volumes d'eau), on ajoute la liqueur de permanganate goutte à goutte jusqu'à coloration rose. Si l'on emploie moins de 3 mgr. de permanganate de potassium pour 1 gr. de ciment, il n'y a pas à redouter la présence de scories. Mais, si la quantité de permenganate employée dépasse 3 mgr., on peut se trouver en présence de l'un des produits suivants.

1° Ciment cuit au four tournant ;

2° Ciment mélangé de scories ;

3° Ciment dont les matières premières ont été additionnées de scories avant la cuisson.

Dans ce cas, il est à recommander d'effectuer la séparation des éléments par ordre de densité. Le ciment est tamisé sur un tamis de 2,500 mailles par centimètre carré, 10 gr. de matières tamisée sont lévigés dans un petit cristallisoir rempli de benzine, de façon à séparer la poussière la plus fine. Le ciment lavé est séché à 110°.

Le liquide servant à effectuer la séparation est de l'iodure de méthylène (50 cm³) séché sur le chlorure de calcium et filtré sur du ciment de Portland calciné et refroidi dans l'exsiccateur. La liqueur filtré est recueillie dans une éprouvette plongée dans de l'eau à 15° ; on lui ajoute goutte à goutte de l'essence de térébenthine rectifiée, séchée, sur le chlorure de calcium et filtrée, jusqu'à ce que la densité du mélange soit égale à 3,010. Le mélange est conservé dans un petit flacon jaune, à l'abri de la lumière. Il est cependant beaucoup moins sensible à la lumière que les mélanges d'iodure de méthylène et de benzène que l'on employait autrefois et possède en outre de nombreux avantages sur ces derniers. On introduit 40 à 50 cm³ de mélange dans un entonnoir à séparation de HARADAS (fig. 47) d'une contenance de 70 cm³ environ, bien séché et dont le robinet a été

enduit de vaseline. On introduit alors 5 gr. de ciment séché à 110°, en se servant d'un entonnoir à tube très court.

Le tout est énergiquement agité, puis on fait le vide à environ 17 mm. de mercure, au moyen d'une trompe à eau. Ce vide est maintenu pendant 5 minutes environ, mais pas plus, car l'essence de térébenthine s'évaporerait et la densité du liquide serait modifiée. De temps à autre, on ouvre la pince *q* avec précaution, pour éviter que le liquide ne mousse.

L'entonnoir soigneusement bouché (fig. 48) étant couché, on l'agite horizontalement, puis on l'abandonne au repos à l'abri de la lumière, jusqu'à ce que les matières légères soient montées à la surface du liquide et que les plus lourdes soient tombées au fond. L'entonnoir est alors saisi par son col et soulevé très lentement jusqu'à ce qu'il soit vertical. Les particules légères et les particules lourdes glissent les unes sur les autres et

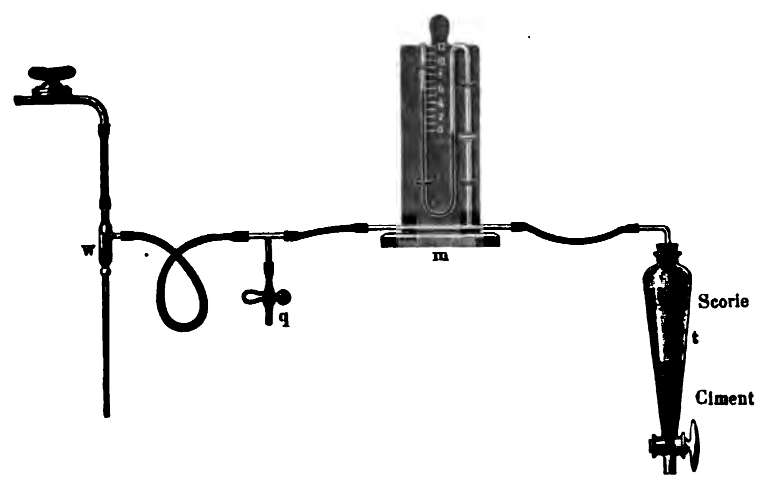


Fig. 47. — Dispositif pour la séparation des éléments du ciment de fer par ordre de densité.

peuvent se séparer par ordre de densité, les plus légères se dégageant des plus lourdes pour monter à la surface. Un seul traitement suffit pour obtenir une séparation à peu près quantitative du mélange de ciment et de scories, On fait écouler le ciment déposé à la partie inférieure dans un creuset de Gooch en porcelaine. Suivant Lunge, ce creuset se prépare comme suit : sur le fond perforé du creuset, on dispose une couche d'amiante chimiquement pure, à longues fibres, puis une couche d'amiante à fibres courtes, par-dessus une plaque perforée en porcelaine et par-dessus encore de l'amiante en fibres fines. Le creuset *a* (fig. 49) est fixé, à l'aide d'un tube de caoutchouc large et très mince sur un entonnoir cylindrique en verre *b*, dont la tubulure s'engage dans une fiole à filtration *c*. On fait le vide à l'aide d'une trompe à eau, reliée à la tubulure *d*. On aspire d'abord de l'eau pure pour entraîner les fibres d'amiante non feutrées, puis on enlève le creuset, on le sèche dans les mêmes conditions que par la

suite et on le pèse. Le creuset ainsi préparé sert à filtrer le ciment de Portland rassemblé à la partie inférieure de l'entonnoir à séparation. Après avoir recueilli le liquide filtré rassemblé dans la fiole, on lave successivement à l'alcool absolu, à la benzine et finalement à l'éther anhydre et chaque fois avec et sans aspiration.

Le résidu soigneusement lavé est séché à 110° dans le creuset, pesé, puis analysé. Les scories surnageant à la surface du liquide (iodure de méthylène et essence de térébenthine) sont recueillies et traitées de la même façon. Il n'est pas à conseiller d'opérer sur plus de 5 gr. de ciment à chaque fois. Le liquide recueilli est ramené à la densité de 3,010, en remplaçant l'essence de térébenthine qui a pu s'évaporer.

Pour recueillir l'iodure de méthylène contenu dans les liqueurs de lavage, on les distille jusqu'à un faible volume, puis on les refroidit à — 5°. L'iodure de méthylène cristallise en une masse blanche, feuilletée, que l'on sépare par décantation du liquide brun qui l'imprègne.

Les liqueurs de lavage distillées se colorent en rose à la lumière, en raison de la présence d'une petite quantité d'iode. Par suite, on les agite

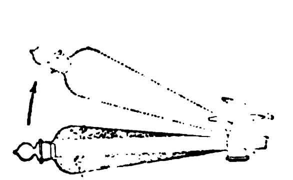


Fig. 48. — Entonnoir à séparation de Haradas (scories-ciment).

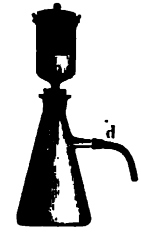


Fig. 49. — Disposition pour l'emploi du creuset de Gooch.

vivement avec une petite quantité de mercure puis on les distille en présence de ce métal. L'iodure de mercure est soluble dans les liqueurs de lavage.

Il est important de suivre exactement les prescriptions qui précèdent pour obtenir de bons résultats. Il serait trop long d'indiquer les raisons qui motivent certaines manipulations en apparence compliquées.

I. — La partie qui surnage au-dessus du liquide peut contenir les corps suivants :

a) Charbon (densité 1,2 à 1,7) ;

b) Gypse (densité 2,3 environ) ;

c) Mâchefer (cendres de houille fondues, densité moyenne 2,7) ;

d) Scories de haut fourneau (densité moyenne 2,94).

Ces substances peuvent être séparées les unes des autres au moyen de mélanges convenables d'iodure de méthylène et d'essence de térébenthine.

II. — La partie lourde qui tombe au fond du liquide peut contenir :

e) Ciment (densité minima 3,035) ;

f) Particules de fer (densité plus grande que 3,10) ;

g) Carbures métalliques des scories (densité plus grande que 3,10).

Ces substances peuvent être aussi séparées à l'aide de liquides de densité convenable.

L'analyse chimique des éléments séparés fournit d'utiles points de repère, comme le montrent les chiffres suivants :

La composition des scories de hauts fourneaux de diverses origines varie entre les limites suivantes, d'après Tetmayer :

SiO^2	27,31 à 39,95 p. 100
CaO	25,24 à 50,67 p. 100

Les ciments de Portland d'origines les plus diverses contiennent :

SiO^2	19 à 26 p. 100
CaO	57 à 66 p. 100

Il arrive souvent qu'on ne parvient pas à séparer suffisamment les particules lourdes des particules légères, car une partie reste en suspension dans la solution et ne peut être classée dans aucun des deux groupes. On a cherché à remédier à cet inconvénient en calcinant le ciment avant l'essai: Ce procédé n'est pas à recommander, car la calcination modifie la densité des scories de hauts fourneaux granulées. Dans ce cas, la seule chose à faire est de séparer les particules les plus fines en tamisant le ciment sur un tamis de 10000 mailles par centimètre carré et de ne soumettre à l'essai que ce qui reste sur le tamis. Il est bon de séparer les particules de fer contenues dans ce résidu à l'aide d'un aimant et les particules les plus fines par lavage à l'alcool et à l'éther. Les grains fins qui restent peuvent être exactement séparés en scorie et ciment à l'aide de la solution d'iodure de méthylène. Si l'on détermine par l'analyse chimique la proportion d'un seul et même élément existant respectivement dans le ciment mixte, dans le ciment pur et dans la scorie pure, on est en mesure de calculer les proportions dans lesquelles le mélange de ciment et de scories a été effectué. L'office d'essai des matériaux de *Gross-Lichterfelde* choisit dans ce but le soufre à l'état de sulfure, car la proportion de ce corps est très faible dans le ciment pur et très notable dans les scories. On détermine pour cela d'une part le soufre existant dans les trois substances à l'état d'acide sulfurique tout formé et d'autre part le soufre après oxydation par l'eau de brome et l'acide chlorhydrique. La différence correspond au soufre des sulfures. Supposons que le dosage du soufre des sulfures dans un ciment mixte ait donné 0,9 o/o, dans le ciment pur 0,2 o/o et dans les scories 2,8 o/o ; on en conclut que 100 parties de ciment mixte (supposé exempt d'acide carbonique, d'eau et de cendres) renferment :

$$100 . \frac{0,9 - 0,2}{2,8 - 0,2} = \frac{7,0}{2,6} = 27 \text{ parties de scories.}$$

Ce procédé n'est en défaut que l'orsqu'on se trouve en présence d'un mélange contenant en même temps plusieurs sortes de scories ou de ciment, cas très rare pour les ciments du commerce.

D'après de récents essais, les ciments de Portland purs peuvent renfer-

mer une petite proportion d'éléments légers, qui ne dépasse jamais 6 p. 100. Si la proportion trouvée est supérieure à ce chiffre, on peut conclure à l'addition ultérieure de scories.

Le ciment de scories est obtenu en broyant très finement de la chaux éteinte avec des scories de hauts fourneaux granulées. On ajoute la plus grande importance au broyage parfait et au mélange intime. On obtient ainsi une poudre gris clair, possédant un toucher très doux, dont la densité est inférieure à celle du ciment de Portland (2,6 à 2,9). On l'emploie de préférence pour les travaux hydrauliques, parce que sa résistance à l'air laisse à désirer.

L'analyse chimique et les essais physiques des ciments mixtes sont les mêmes que ceux du ciment de Portland. Pour le ciment de scories, il faut accorder une attention toute particulière à la constance de volume, car ce produit foisonne dès que son broyage ou son mélange n'ont pas été effectués avec tous les soins désirables.

On rencontre parfois, quoique très rarement, des ciments de Portland falsifiés par l'addition de matières minérales de peu de valeur ; telles sont la chaux, la marne, le trass, l'argile cuite ou le schiste argileux. On a également signalé le spath pesant.

Par lévigation et par examen séparé des particules les plus grosses, se distinguant de la masse principale par leur aspect, il est facile de reconnaître la nature de la falsification. Pour déterminer la proportion de matières ajoutées, on se sert de la liqueur d'iodure de méthylène parce que les substances citées plus haut sont moins denses que le ciment de Portland, à l'exception toutefois du spath pesant, dont la séparation est facile en raison de sa grande densité (4,4 à 4,7).

On n'a jamais lieu de faire des recherches de ce genre avec les ciments fabriqués en Allemagne, car l'association des fabricants allemands de ciment de Portland a décidé que tout produit ayant reçu une addition de corps étrangers, soit pendant soit après la cuisson, ne peut être considéré comme ciment de Portland ; la vente de produits de ce genre sous le nom de ciment de Portland constitue une tromperie pour l'acheteur. Sont tolérées cependant, jusqu'à concurrence de 2 p. 100, les petites additions qui peuvent être nécessaires pour régler la durée de la prise du ciment. Lorsqu'un membre de l'association contrevient à cette obligation, il doit en être exclu, et son exclusion est portée à la connaissance du public.

Il est rare de voir une industrie protéger jusqu'à ce point les intérêts de ses clients. Au point de vue des consommateurs, l'initiative de l'association allemande est très louable.

IV. Produits hydraulifiants. — Les produits hydraulifiants sont des substances qui, mélangées à la chaux, lui communiquent la propriété de durcir sous l'eau. Une des substances de ce genre connue depuis l'antiquité est la pouzzolane, ainsi nommée parce qu'on la rencontre à Pouzzoles, près de Naples. C'est une sorte de tuf d'origine volcanique possédant une structure granuleuse, peu poreuse. On l'extrait encore aujourd'hui en grande quantité au Vésuve et aux environs de Naples ; en Auvergne,

on trouve aussi une roche analogue. La pouzzolane est à peu près complètement décomposée par l'acide chlorhydrique concentré, la majeure partie de la silice qu'elle contient est donc sous forme de silicates facilement décomposables. Leur action sur les mortiers hydrauliques repose sur la formation par voie humide d'une combinaison de chaux et d'acide silicique.

L'argile de Santorin, qui provient de l'île grecque de ce nom, possède des propriétés analogues. Elle est un peu moins facilement décomposée par l'acide chlorhydrique et possède à l'état brut une résistance et une densité inférieures à celles de la pouzzolane.

Le plus important des produits hydraulifiants est le trass, que l'on trouve en grandes masses dans la vallée du Rhin et notamment dans celles de la Nette et du Brohl. Le trass de la meilleure qualité est poreux, sa cassure est à arêtes vives, il possède à peu près la résistance d'une brique bien cuite et une couleur gris bleu, tirant parfois sur le jaune. Les couches supérieures, qui sont de couleur plus claire, moins dures et mélangées de schiste et de pierre ponce, sont moins estimées. Le trass est broyé sur les lieux mêmes d'extraction, mais on l'emporte aussi en roches, afin de se prémunir contre les falsifications.

L'analyse chimique du trass s'effectue comme celle des autres silicates, mais elle ne possède qu'une importance secondaire ; par contre, l'essai de sa valeur technique est important. La Commission allemande des essais pour les matériaux de construction (Congrès de Rudesheim, 1900) a fixé comme il suit les conditions de son essai.

I. — *Dosage de l'eau hygroscopique et de l'eau d'hydratation (perte par calcination).*

Remarque préalable. — Le trass de bonne qualité est préparé à l'aide du tuf. La détermination de la perte par calcination indique généralement si le trass a été fabriqué avec des matières possédant un pouvoir hydraulique convenable.

Le trass de bonne qualité doit subir une perte d'au moins 7 p. 100 à la calcination (eau d'hydratation chimiquement combinée). Cependant cet essai ne doit pas être considéré comme décisif pour sa valeur.

Les trass, perdant de 5,5 à 7,5 à la calcination, peuvent être employés pourvu qu'ils remplissent les conditions imposées relativement à leur résistance.

a) *Préparation des échantillons.* — On prélève un échantillon moyen de 20 gr. de trass environ, et on le pulvérise dans un mortier, jusqu'à ce qu'il passe entièrement à travers un tamis de 5.000 mailles au centimètre carré.

Si le trass à examiner provient de tuf non broyé, on prélève un échantillon moyen de 10 kgr., en fragments gros comme le poing, que l'on pulvérise dans un mortier, jusqu'à ce que toute la matière passe à travers un

tamis de 10 mailles. On mélange intimement le tout à nouveau, puis on en prélève 1 kgr., que l'on pulvérise jusqu'à ce qu'il passe à travers un tamis de 60 mailles. Un nouvel échantillon de 100 gr. est amené à traverser un tamis de 900 mailles et employé pour les dosages ultérieurs.

b) *Détermination de la perte par dessiccation.* — Pour déterminer l'eau hygroscopique mécaniquement fixée, on pèse 10 gr. de trass dans un flacon à tarer avec bouchon rodé, dont le fond possède au moins 4 cm. de diamètre. Le flacon est chauffé pendant trois heures à 98° dans une étuve à enveloppe d'eau et circulation d'air ; pendant cette opération, son ouverture est munie du bouchon placé dans une position inclinée.

Le flacon est ensuite fermé avec le bouchon encore chaud, puis mis à refroidir dans un exsiccateur. La perte de poids subie par l'échantillon est considérée comme représentant la proportion d'eau hygroscopique contenue dans le trass.

On doit veiller à ce que la flamme ne dépasse pas le fond de l'étuve et ne vienne pas chauffer directement la porte, ce qui aurait pour effet d'élever la température de l'enceinte à plus de 100°. D'autre part, il faut s'assurer qu'il n'y a aucune condensation de vapeur d'eau dans l'étuve.

Pour le dosage exact de l'eau mécaniquement fixée, il est nécessaire de prolonger la dessiccation à 98° jusqu'à poids constant. En pratique, trois heures de dessiccation sont suffisantes, car, au bout de ce temps, la perte de poids n'est que de quelques millièmes, dont la perte à la calcination se trouve augmentée.

c) *Perte par calcination.* — Pour cette détermination, on opère sur 10 gr. de substance préparée suivant *a*). On les chauffe dans un creuset de porcelaine ou de platine pendant trente minutes au chalumeau ou pendant quarante minutes au four de Hempel. Le trass contenant simultanément de l'eau et de l'air, le chauffage doit s'effectuer lentement au début ; sans cette précaution l'air et la vapeur d'eau ne manqueraient pas d'entraîner de fines particules de matières, ce qui aurait pour effet de fausser les résultats.

Dès que la calcination est terminée, le creuset est saisi avec une pince préalablement chauffée et mis à refroidir dans un exsiccateur. On détermine la perte de poids après refroidissement.

Dans le calcul de l'eau d'hydratation, on tient compte de la quantité d'eau hygroscopique présente, et l'on rapporte le résultat obtenu au poids de la matière séchée à 98°.

II. — *Finesse de broyage*[1].

Pour déterminer la finesse de broyage, on a recours aux tamis de 144, 900 et 5.000 mailles par centimètre carré employés dans l'essai des ciments.

[1] Le trass doit être broyé aussi finement que possible, car son pouvoir agglomérant augmente avec sa finesse. On est en droit d'exiger que le résidu restant sur le tamis

On emploie 100 gr. de matière séchée à 98-100°; et l'on commence le tamisage par le tamis le plus fin. Le résidu est pesé, puis passé au tamis suivant et ainsi de suite.

III. — *Essai à l'aiguille de Vicat*

La poudre de trass doit être employée dans l'état où elle est livrée par le fabricant; cependant, on doit séparer les grains qui ne passent pas à travers un tamis de 144 mailles et qui pourraient fausser les résultats de l'essai. On prépare un mélange de 2 parties de trass, 1 partie d'hydrate de chaux en poudre et 0,9 à 1 partie (en poids) d'eau à 15-18°. Ce mélange est introduit dans des boîtes sans fond en ébonite, placées sur une plaque de verre ; on élimine l'excès de matière en la râclant. Les boîtes sont aussitôt placées dans l'eau à 15-18° C. [1], et, au bout de deux, trois, quatre et cinq jours, on détermine la longueur dont l'aiguille normale de Vicat s'enfonce dans la matière. Cette aiguille possède une section circulaire de 1 mm², et elle est chargé de 300 gr.

Lorsque le mortier de trass doit être employé à basse température, on doit faire une deuxième série d'essais à la température correspondante. Dans chaque cas, on doit indiquer la température de l'eau et de l'air [2].

En l'absence d'une chaux déterminée et considérée comme normale, on doit employer de la chaux aussi fine que possible obtenue par calcination du marbre.

IV. — *Résistance à la traction et à la compression*

Les essais s'effectuent avec un mélange de 2 parties de trass, 1 partie d'hydrate de chaux pulvérulent, 3 parties de sable normal et 0,9 à 1 partie (en poids) d'eau. Les essais mécaniques s'exécutent dans les conditions décrites au sujet des ciments. Les essais de traction s'effectuent vingt minutes après la préparation, les essais de compression vingt-quatre heures après l'extraction du moule [3].

à 900 mailles soit de 25 p. 100 au plus, et le résidu restant sur le tamis à 5.000 mailles de 50 p. 100 au maximum.

[1] Il est à recommander d'essayer à l'aiguille de Vicat les mortiers après simple exposition à l'air, lorsqu'ils doivent être utilisés pour des constructions aériennes.

[2] En pratique, il est d'usage d'exiger qu'au bout de quatre jours et à 15° l'aiguille de Vicat, chargée de 1 kgr., ne pénètre pas dans le mortier de plus de 5 mm. Dès le second jour, la trace du doigt ne doit plus pouvoir s'y imprimer. Pour des températures supérieures à 15°, la charge doit être augmentée et portée à 2 kgr. pour 18°,75 et à 3 kgr. 25, pour 22°, 5 (A. Hamblock, *Der reinische Trass*).

[3] Il est actuellement d'usage d'exiger que le mortier de chaux et de trass présente une résistance à la traction d'au moins 12 kgr. par centimètres carré et une résistance à la compression d'au moins 60 kgr., et cela au bout de vingt-huit jours. On effectue 10 essais, et l'on prend la moyenne des 6 résultats les plus élevés obtenus.

Les échantillons sont d'abord conservés pendant vingt-quatre heures dans une caisse en zinc remplie d'air humide, puis on complète leur durcissement en les plaçant sous l'eau à 15-18° C. pendant six ou vingt-sept jours.

Le trass est employé dans les conditions où il est fourni ; la chaux est une chaux grasse aérienne de bonne qualité, en l'absence d'une chaux normale déterminée. On concasse 5 kgr. de chaux vive en fragments gros comme des noix, on les introduit dans un tamis perforé et on plonge le tout dans l'eau à 20° jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de bulles d'air. La chaux éteinte est placée pendant huit jours dans une caisse fermée, doublée de zinc. Au bout de ce temps, on la tamise sur un tamis à 120 mailles, et l'on rejette les fragments trop gros.

La chaux éteinte dans de bonnes conditions renferme environ 25 p 100 d'eau. Si l'on veut la conserver pour des essais ultérieurs, il faut l'enfermer dans des récipients hermétiquement clos.

Le sable à employer est le sable de Freienwalde, choisi comme type.

Le mélange des éléments du mortier s'effectue au moyen du mélangeur de Steinbruck-Schmelzer, en opérant de la façon suivante : on introduit dans l'auge circulaire une quantité pesée de trass et de chaux en poudre, puis on les mélange à sec par 20 rotations du mélangeur. Pendant la première rotation qui suit, on ajoute la quantité d'eau nécessaire et l'on parfait le mélange par 19 nouvelles rotations.

Telles sont les prescriptions officielles. Elles contiennent toute la méthode d'essai, si bien qu'il y a peu à leur ajouter. Nous ferons remarquer que depuis 1904 l'emploi d'une chaux normale déterminée est prévu pour ces essais. Cette chaux provient de la carrière Christinenklippe, à Rübeland. La préparation de la bouillie de chaux s'effectue sous la surveillance de l'office d'essai des matériaux de Gross-Lichterfelde West. La vente a lieu par l'intermédiaire du laboratoire pour l'industrie céramique de H. Seger et E. Cramer. La chaux normale est fournie en boîtes de fer blanc hermétiquement soudées renfermant respectivement 4 et 35 kgr.

Contrairement aux dispositions primitives qui prévoient l'emploi de chaux éteinte en poudre, on se sert actuellement de bouillie de chaux contenant 52 à 54 p. 100 d'eau. Il est important de connaître exactement la proportion d'eau de celle-ci, afin de savoir combien de chaux est finalement contenu dans le mortier préparé.

Si l'on reconnaît la nécessité de diminuer la proportion d'eau, on y parvient en étendant la pâte sur des plaques de plâtre recouvertes d'un papier filtre.

En pratique, l'essai à l'aiguille de Vicat s'effectue avec un mortier renfermant 2 parties de trass, 1 partie de chaux et 1 partie d'eau, le tout en poids. On effectue l'essai au bout de 2 jours ou de 4 jours, à la température de 15°. Dans le premier cas, la masse ne doit plus prendre l'impression du doigt et dans le second l'aiguille de Vicat chargée d'un kilogr., ne doit pas s'enfoncer de plus de 5 mm.

A des températures plus élevées, la charge de l'aiguille est convenablement augmentée ; elle est de 2 kg. à 19°, de 3 kg. 1/4 à 22°5.

On exige en outre que le poids d'un litre de trass non tassé, ne soit pas supérieur à 940 gr.

Comme succédanés des produits hydrauliques naturels, on emploie différentes masses préparées artificiellement, notamment des résidus de diverses fabrications. Toutes les matières renfermant beaucoup de silice facile à combiner peuvent entrer en ligne de compte. On utilise ainsi le résidu laissé par la fabrication du sulfate d'alumine, le verre pilé, la poudre de brique, les cendres de charbon et surtout les scories de haut fourneau granulées. L'essai de ces substances au point de vue de leur valeur hydraulique s'effectue exactement comme celui du trass.

4. PLATRE

Bien que l'emploi du plâtre pour la construction remonte à la plus haute antiquité, son étude chimique a été négligée pendant très longtemps. Ce n'est que dans le cours de ces dernières années que les différences existant entre les diverses sortes de plâtre employées dans la technique ont été l'objet d'une étude scientifique. Toutes les indications données dans les anciens ouvrages doivent être considérées comme inexactes.

Le sulfate de calcium se trouve dans la nature à l'état anhydre (anhydrite) $CaSO^4$ et à l'état de gypse hydraté $CaSO^4 + 2\,H^2O$. Le premier peut se transformer en plâtre par hydratation, mais cette transformation est si lente qu'elle n'intéresse que le géologue, mais non le technicien. Le plâtre qui renferme une demi molécule d'eau, $CaSO^4 + 1/2\,H^2O$, est obtenu en chauffant la pierre à plâtre à basse température ; ce produit est le plus connu et le plus employé. On le désigne sous le nom de plâtre à modeler ou de plâtre de Paris et on l'emploie pour fabriquer par moulage les objets les plus divers, pour prendre des empreintes et pour la construction des cloisons intérieures. Par cuisson à une température plus élevée, on obtient deux sortes de plâtre anhydre. L'une d'elles qui ne se combine que très lentement avec l'eau et qui durcit mal ou même pas du tout, est désignée sous le nom de plâtre cuit à mort. L'autre sorte se combine assez lentement avec l'eau, mais finit par acquérir une très grande dureté ; elle est employée comme mortier et comme enduit sur les murs.

Matière première. — L'analyse de la pierre à plâtre se borne au dosage des impuretés qu'elle peut contenir et qui sont l'argile, le sable, l'oxyde de fer, le carbonate de chaux et les matières bitumeuses. Comme le gypse est soluble dans l'eau, bien que ce ne soit que dans la proportion de 2 gr. 5 par litre, on peut séparer les impuretés en agitant à plusieurs

reprises la pierre à plâtre finement pulvérisée, avec beaucoup d'eau, à une température aussi voisine que possible de 35°. La dissolution du gypse est notablement plus facile lorsqu'on se sert d'une solution d'hyposulfite à 5 p. 100 environ. Les impuretés déjà nommées sont généralement en proportion si faible qu'elles ne peuvent pas être gênantes lors de l'emploi ; elles peuvent tout au plus altérer la pureté de la coloration. La présence d'anhydrite est beaucoup plus importante, d'autant plus que ce minéral est généralement intimement mélangé à la pierre à plâtre et qu'il est difficile de l'en séparer. Le plâtre renfermant de l'anhydrite possède une résistance moindre, car ce corps agit comme une matière inerte, non susceptible de faire prise, c'est-à-dire à la façon d'une addition de sable ou de matière analogue. La proportion d'anhydrite ne peut être déterminée que par le dosage de l'eau; la pierre à plâtre pure renferme théoriquement 21 p. 100 d'eau et pratiquement entre 20 et 21 p. 100. La dessiccation destinée à chasser l'eau hygroscopique, qui doit précéder le dosage de l'eau combinée, doit être effectuée sans élévation de température, car une partie de l'eau combinée se dégage bien avant 100°. Par suite, on dessèche la pierre à plâtre dans un exsiccateur sur de l'acide sulfurique. La calcination ayant pour but de chasser l'eau doit s'effectuer avec précaution, car il se dégage un peu d'acide sulfurique à une température trop élevée et d'autre part il se forme du sulfure de calcium sous l'influence d'une flamme réductrice.

Fabrication et produit fabriqué. — Le plâtre à modeler est obtenu par cuisson ou plutôt par grillage de la pierre à plâtre à basse température. La température théoriquement nécessaire pour la transformation en demi hydrate est de 107°, mais en pratique on élève un peu plus la température en évitant toutefois de dépasser 180°. La pierre à plâtre peut être cuite en roches et pulvérisée, ensuite ou d'abord broyée et ensuite chauffée dans des cuiseurs munis d'agitateurs. Pour mesurer la température, on se sert de longs thermomètres à mercure à monture en acier, dont le réservoir plonge dans la poudre de plâtre, tandis que la lecture se fait en dehors du cuiseur. La cuisson du plâtre pour enduits se fait au rouge. Pour déterminer le degré de cuisson, on se sert avantageusement des cônes de Seger, dont la description se trouve dans le chapitre consacrée aux poteries.

L'essai du plâtre cuit et broyé se borne à la détermination de sa finesse de broyage, du poids du litre, de la quantité d'eau nécessaire pour le gâchage, du temps de prise, de la constance de volume et de la résistance.

La finesse de broyage et le poids du litre se déterminent exactement comme pour le ciment, avec cette différence qu'on se sert de tamis plus gros, ayant respectivement 60 et 900 mailles par centimètre carré. La question technique de savoir si le plâtre doit être grossièrement ou finement broyé n'est pas encore résolue. La finesse de broyage ne peut donc servir qu'à reconnaître si les différents envois de plâtre de même origine sont régulièrement broyés.

La détermination de la quantité d'eau nécessaire pour le gâchage et du

temps de prise s'effectuent différemment, suivant qu'il s'agit de plâtre à modeler ou de plâtre pour enduits.

Le procédé à employer pour le plâtre à modeler est le suivant : dans une moitié de ballon en caoutchouc B (figure 50), de 12 à 14 cm. de diamètre, on pèse 100 gr. d'eau à la température ordinaire. Le plâtre qui doit être à la même température que l'eau est alors introduit rapidement dans celle-ci ou réparti à l'aide d'un tamis à 20 mailles S; finalement, on agite la masse à l'aide d'un agitateur en verre. On continue d'ajouter du plâtre jusqu'à ce qu'on ne voit plus de couche d'eau à la surface. L'orsqu'on opère avec le tamis, on se sert d'un rond en carton découpé P, pour éviter que le gypse ne vienne se fixer sur les parois du ballon.

Lorsque la quantité nécessaire de plâtre a été ajoutée, on pèse de nouveau le ballon ; l'augmentation de poids correspond au plâtre ajouté. Le rapport entre l'eau et le plâtre est variable suivant la nature de ce dernier, il varie à peu près entre 10 : 11 et 10 : 16. En général, le plâtre bien cuit, fournissant des objets coulés de bonne dûreté, doit être employé en plus grande quantité, pour un même volume d'eau, que le plâtre de qualité moyenne. Cette propriété est aussi utilisée en pratique pour l'essai du plâtre. Il faut éviter de remuer la masse pendant l'introduction du plâtre, car il se formerait des grumeaux. Le même inconvénient apparaît lorsqu'on verse l'eau sur le plâtre, au lieu d'introduire le plâtre dans l'eau. Une agitation trop prolongée est également désavantageuse pour la marche de la prise et diminue la dureté de la masse obtenue. Le plâtre qui forme des grumeaux pendant le gâchage, malgré l'observation des précautions ci-dessus, qui s'épaissit et fait prise trop rapidement n'a pas été assez cuit. Ce plâtre perd de sa résistance pendant sa dessiccation et se maintient très longtemps humide. Le plâtre qui a été trop fortement cuit durcit très lentement, mais finit par acquérir une dureté snffisante, s'il n'est pas cuit absolument à mort.

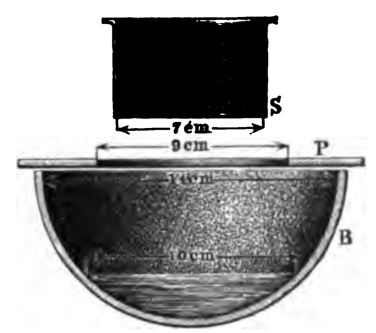


Fig. 50. — Dispositif pour l'essai du plâtre à modeler.

Pour déterminer la durée de la prise et, par suite, le temps pendant lequel le plâtre peut être coulé ou étendu, on introduit dans 100 gr. d'eau le poids de plâtre déterminé précédemment, en opérant exactement de la même façon. On agite rapidement, puis on introduit un thermomètre dans la masse, comme il a été indiqué pour le ciment (p. 36). La balle de caoutchouc renfermant le plâtre gâché est d'abord abandonnée au repos. Le début de l'augmentation de température indique le commencement de la prise. Lorsque le gypse s'est un peu solidifié, on y découpe un segment à l'aide d'un couteau. De ce segment, on prélève de temps à autre des bandes de 3 mm. de largeur environ, que l'on applique sans pression sur les bords

de la balle. On continue ainsi jusqu'au moment où la bouillie commence à devenir grumeleuse et ne se laisse plus découper nettement et étendre sans pression. Ce moment indique la fin du temps pendant lequel le plâtre peut être employé à la truelle. La détermination de ce temps possède une grande importance pour l'emploi pratique du plâtre. Le moment où la colonne mercurielle a atteint son plus haut point est considéré comme le point final de la combinaison chimique du plâtre avec l'eau, c'est-à-dire comme la fin de la prise.

Le temps pendant lequel le plâtre peut être coulé est notablement plus court que celui pendant lequel il peut être étendu. On détermine la durée de celui-ci comme il suit : on prépare une bouillie de plâtre dans les mêmes proportions que tout à l'heure, mais en quantité double, on note le moment où tout le plâtre est introduit, on agite rapidement puis au bout de peu de temps on fait couler la bouillie en filet régulier et d'une hauteur modérée dans une deuxième hémisphère en caoutchouc. Cet essai de coulée est répété toutes les demi-minutes environ, jusqu'à ce que la bouillie de plâtre ne donne plus de filet continu. Le temps ainsi déterminé est celui pendant lequel le plâtre peut être coulé. Au lieu de couler réellement le plâtre, on peut aussi tracer un sillon sur la bouillie de plâtre à l'aide d'une baguette de verre et à de courts intervalles. On observe le moment où le sillon ne se referme plus complètement, mais où il reste visible sous forme d'un enfoncement plat.

Le tableau suivant montre quels sont les nombres que fournissent par cet essai différentes sortes de plâtres commerciaux de bonne qualité.

	Résidu sur le tamis			Eau nécessaire pour 100 gr. de plâtre	Commencement de la prise	Temps de coulée	Temps de plasticité	Fin de la prise	Elévation de température
	60 mailles	120 mailles	900 mailles						
	0/0	0/0	0/0	gr.	min.	min.	min.	min.	degrés
1	—	—	2	690	7	12	19	36	21,1
2	—	—	3,4	685	5	10	14	36	20,1
3	—	—	5,2	650	7,5	12	15	39	20,8
4	—	—	—	625	3,5	5,5	9	27	21,8
5	3,5	0,5	13,7	500	3,5	6,5	10	32	20,6
6	0,5	1,5	14	510	4	10	14	34	21,2
7	0,8	1,0	14	610	3,5	9,5	18	40,5	19,1
8	0,2	1,0	17	600	7,5	13	16	45	17,6
9	1,2	0,8	19	685	2,5	8	12	33	20
10	—	0,4	6	560	4	7	9	27	19
11	0,4	1,5	14,2	600	10	19	24	50	17,1
12	1,1	1,0	17,5	680	3	5	9	22	15

Le gypse pour enduits exige notablement moins d'eau. Pour établir la proportion nécessaire, on continue l'addition du plâtre jusqu'au moment où toute l'eau est juste absorbée à la surface et où il apparaît une mince couche de plâtre sec d'un demi-millimètre environ d'épaisseur. On doit ainsi obtenir une bouillie épaisse, mais plastique, qui s'écoule lentement d'elle-même lorsqu'on tient verticalement une cuiller de forme pointue

remplie de cette pâte. On détermine par pesée, comme précédemment, la quantité de plâtre employée pour arriver à ce résultat ; pour 100 gr. d'eau cette quantité varie entre 270 et 350 gr.

La durée de la prise se détermine à l'aide de l'aiguille de VICAT, comme il a été indiqué pour le ciment (p. 36). On remplit l'anneau d'ébonite de bouillie préparée comme ci-dessus, en se servant de la cuiller et en évitant autant que possible les bulles d'air, puis on lisse la surface. Le commencement de la prise correspond à l'instant où l'aiguille ne traverse plus complètement le gâteau, la fin à l'instant où l'aiguille n'y pénètre plus. Lorsque le plâtre est grossièrement broyé, il est nécessaire d'appuyer l'aiguille en plusieurs points différents, car il peut arriver que de gros grains isolés s'opposent à la pénétration de l'aiguille et induisent en erreur. Pour les plâtres à prise très lente, la prise doit être considérée comme terminée dès que l'aiguille ne s'enfonce plus que d'un demi-millimètre environ, car le durcissement ultérieur de la surface est extrêmement lent. Tandis que la prise du plâtre à modeler est terminée au bout de 30 à 50 minutes, celle du plâtre pour enduits dure en moyenne de 12 à 18 heures, parfois même jusqu'à 50 heures.

L'essai de la constance de volume et du foisonnement s'effectue de préférence sur des gâteaux préparés sous pression et avec une quantité d'eau relativement faible, possédant par suite une très grande densité. Le mieux est de se servir du moule de PRUSSING décrit p. 49. La quantité d'eau employée doit être aussi faible que possible. Le mélange le plus avantageux est obtenu lorsque la pression la plus énergique que l'on peut réaliser à l'aide de la presse à main fait juste apparaître une petite quantité d'eau. Une quantité d'eau plus faible que celle qui correspond à l'obtention de ce résultat nuit à la prise et par suite aussi à la résistance. Le procédé le plus sûr pour démouler le gâteau sans l'abîmer ne consiste pas à desserrer l'anneau mais à retourner le moule contenant le gâteau et le poinçon sous la presse, à poser le moule sur un anneau vide du même diamètre et à chasser le gâteau par une action ménagée de la presse. Lorsque les gâteaux de ce genre sont exposés dans une atmosphère d'air chaud et saturé d'humidité ou qu'on les pose par leur base sur une couche très mince d'eau saturée de plâtre, on remarque de notables modifications, si le plâtre est sujet à foisonner ; le diamètre du gâteau augmente en haut et en bas, tandis que la partie moyenne conserve à peu près sa grandeur primitive. En outre, les gâteaux deviennent crevassés et friables. Cette épreuve peut être accélérée, comme pour le ciment, par la chaleur. Le procédé le plus rapide pour déceler le foisonnement consiste à chauffer longtemps le gâteau à 60-70° dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau. Dans ces conditions, les phénomènes décelant le foisonnement se manifestent en quelques heures ; par suite, ce procédé convient tout particulièrement pour les fabriques de plâtre quand il s'agit d'éprouver rapidement un produit soupçonné de foisonnement. Par contre, il n'est pas absolument nécessaire qu'un plâtre qui foisonne dans les conditions de l'essai accéléré manifeste ce même défaut lors de l'emploi pratique.

Pour l'essai de résistance, le seul point intéressant est la résistance à la compression. Pour la déterminer, on se sert de moules cubiques de 50 cm^2 de surface construits comme il a été indiqué pages 35 et 40. L'inconvénient qui se manifeste ici est que le plâtre favorise la rouille du fer et qu'il adhère si fortement au moule que les cubes sont endommagés lors du démoulage. On y remédie en enduisant les surfaces intérieures des moules avec une solution alcoolique de gomme laque. Le rapport préalablement déterminé entre l'eau et le plâtre doit être exactement observé. Le plâtre à modeler est coulé dans les moules tandis que le plâtre pour enduits y est introduit à l'état de bouillie assez ferme à l'aide de la cuiller ; les bulles d'air sont éliminées autant que possible en les crevant à l'aide de la pointe de la cuiller. Les moules sont remplis au-dessus des bords ; vers la fin de la prise, la masse de plâtre surmontant la surface du moule est enlevée par quatre sections verticales, de telle façon que la partie intérieure puisse tomber dans l'intérieur du moule. Quand le durcissement commence, tout le plâtre en excès est gratté à l'aide d'un couteau. Le démoulage s'effectue lorsque la prise est terminée.

Les cubes doivent être conservés dans des conditions telles qu'il ne puisse s'évaporer de notables quantités d'eau. Si l'on veut conserver les cubes de plâtre pour enduits à l'état humide, on emploie de l'eau saturée de gypse.

L'écrasement des cubes s'effectue à l'aide de la presse de 30 tonnes décrite page 48, exactement comme pour le ciment.

L'essai des objets en plâtre ou des parties de construction, les enduits par exemple, se borne généralement à la détermination de la porosité et à la recherche des matières étrangères.

La porosité se détermine comme il a été décrit au sujet des poteries mais en se servant de pétrole au lieu d'eau et en effectuant la dessiccation sur l'acide sulfurique à la température ordinaire.

Le procédé le plus simple pour rechercher les matières étrangères consiste à lessiver abondamment par l'eau un échantillon finement pulvérisé ; le plâtre finit par être complètement dissous, tandis que les corps étrangers, tels que le sable, les scories, l'argile broyée restent comme résidu. La recherche du ciment mérite une attention particulière ; on l'effectue en dosant l'acide silicique combinable et la chaux non combinée à l'acide sulfurique. Il est encore assez fréquent qu'on ajoute du ciment au plâtre car on ne sait pas assez que cette addition diminue la résistance finale, provoque le foisonnement et peut entraîner la destruction complète de l'enduit.

APPENDICE

ARRÊTÉ MINISTÉRIEL

CONCERNANT LES FOURNITURES DE CIMENT ET DE CHAUX HYDRAULIQUES (2 JUIN 1902)[1]

Toutes les fournitures de ciment et de chaux hydrauliques destinées à l'exécution de travaux dépendant de l'administration des travaux publics sont soumis aux dispositions suivantes.

1. Clauses applicables à tous les marchés.

Epreuves.— Aucun ciment ou aucune chaux ne pourront être employés avant d'avoir été soumis aux épreuves prescrites par le cahier des charges spécial à l'entreprise.

Prélèvement des échantillons. — Les échantillons à soumettre aux épreuves seron prélevés, en des profondeurs et des points différents, dans plusieurs sacs, barils ou tas. Les ciments, et les chaux provenant de prélèvement différents ne devront pas être mélangés.

Qualité. — Le ciment ou la chaux seront de composition et de qualité constantes; il ne contiendront ni incuits, ni matières étrangères.

Finesse de mouture ou de blutage.— Les essais porteront sur un échantillon de 100 gr. Le tamisage sera effectué au moyen de tamis de 324, 900 ou 4.900 mailles par cm²; les fils de ces trois tamis seront de grosseurs respectives de 20, 15 et 5 centièmes de millimètre.

Densité apparente. —La densité apparente sera déterminée en versant doucement le ciment ou la chaux, sans les faire tasser, dans une mesure métallique de forme cylindrique ayant un litre de capacité et 10 cm. de hauteur. Le ciment ou la chaux contenus dans la mesure seront pesés. On prendra pour la densité apparente la moyenne des poids constatés dans trois opérations successives. En cas de contestation, on recourra pour le remplissage de la mesure à l'emploi d'un entonnoir à tamis en tôle perforée de trous de 2 mm., comme celui qui est reproduit par la figure 43 (p. 58). on placera cet entonnoir de manière que l'extrémité de son ajutage inférieur soit à 5 cm. au-dessus de la mesure. On versera le ciment ou la chaux en évitant tout choc et toute trépidation. Quand la mesure

[1] Nous ne reproduisons ici que les clauses qui se rapportent aux essais auxquels ces matières devront être soumises. (Voir *Annales des Ponts et Chaussées*, 2e partie, août 1902, p. 669 et suiv.). — Dr L. G.

débordera, on enlèvera la matière en excès en faisant glisser sur son bord supérieur une lame tenue dans un plan vertical.

Durée de prise. — Le ciment ou la chaux seront gâchés à l'eau potable en pâte ferme et seront disposés sous forme de gâteau de 4 cm. d'épaisseur environ, immédiatement immergé soit dans l'eau potable, soit dans l'eau de mer, suivant ce qui sera prescrit par le cahier des charges spécial de l'entreprise Le ciment ou la chaux, l'eau de gâchage et le bain d'immersion seront à la température d'au moins 15° C., quand il s'agira de déterminer un maximum de rapidité de prise, et d'au plus 15°, quand il s'agira d'un minimum. On appellera début de la prise l'instant à partir duquel l'aiguille de VICAT ayant une section de 1 mm² et pesant 300 gr. ne peut plus traverser tout le gâteau. On appellera fin de la prise l'instant à partir duquel la surface de la pâte peut supporter la même aiguille sans qu'elle y pénètre d'une quantité appréciable, telle que 1/10 de mm.

En cas de contestation, on considérera comme pâte ferme de ciment ou de chaux celle qui, gâchée à raison de cinq minutes par kilogramme, puis placée dans une boîte de 4 cm. de profondeur, sera traversée jusqu'à 6 mm. du fond de cette boîte par une sonde de consistance de 1 cm. de diamètre et du poids de 300 gr.

Résistance à la traction.— Les essais de résistance pourront porter sur la pâte ferme de ciment ou de chaux pure et sur le mortier plastique de ciment ou de chaux gâché à l'eau potable. Ils seront faits à l'aide d'éprouvettes en forme de 8 ayant une section au milieu de 5 cm² (voir p. 39). Les moules servant à faire les éprouvettes seront remplis en une seule fois ; on les agitera d'abord pour expulser les bulles d'air ; la pâte ou le mortier sera ensuite comprimé à la truelle, mais non damé ; puis avec le tranchant de celle-ci on enlèvera l'excédent qui dépassera les bords du moule et on lissera la surface. Chaque essai comportera la rupture de six éprouvettes. On prendra pour la résistance à la traction la moyenne des quatre résultats les plus forts. Le mortier sera dosé en poids à raison d'une partie de ciment ou de chaux pour trois de sable desséché. Le sable sera composé par parties égales de grains de trois grosseurs séparés par les quatre tamis en tôle perforée de trous de 1/2, 1, 1 1/2 et 2 mm. de diamètre. Les éprouvettes, après avoir été conservées dans une atmosphère humide et à l'abri des courants d'air et du soleil pendant un temps dont la durée sera fixée par le cahier des charges spécial de l'entreprise, seront démoulées et immergées dans l'eau potable ou l'eau de mer suivant ce qui aura été prescrit par ce cahier des charges. En tout cas, l'eau sera renouvelée tous les sept jours.

En cas de contestation, on considérera comme pâte ferme de ciment ou de chaux pure celle qui est définie à l'article *Durée de prise*, et comme mortier plastique de ciment ou de chaux un mortier confectionné au moyen de sable de la plage de Leucate, fourni par l'Administration et gâché avec une quantité d'eau égale pour un kilogramme de matière à 70 gr. + 1/6e P ; P étant le poids d'eau nécessaire pour transformer un kilogramme de ciment ou de chaux en pâte ferme.

Déformation à froid et à chaud.— Les essais de déformation *à froid* seront faits avec les galettes de ciment ou de chaux gâchées avec de l'eau potable en pâte ferme. Les galettes ayant environ 10 cm. de diamètre et 2 cm. d'épaisseur, seront amincies sur les bords et disposées sur des plaques de verre. Les galettes seront immergées dans les conditions que fixera le cahier des charges spécial de l'entreprise et conservées dans l'eau jusqu'à la réception définitive des ciments ou des chaux. Aucune des galettes ne devra présenter la moindre trace de gonflement, saillie ou boursouflement. Les bords des galettes devront rester bien appliqués au verre et ne se relever en aucun point.

Les essais de déformation *à chaud* se feront sur des éprouvettes cylindriques d'un diamètre et d'une hauteur de 30 mm., moulées dans un tube en laiton de 1/2 mm. d'épaisseur, fendu suivant une génératrice et portant soudée de chaque côté de la fente une aiguille de 150 mm. de longueur (voir les figures 4 et 5, p. 29). Dans les vingt-quatre heures qui suivront l'achèvement de la prise, ces éprouvettes seront immergées dans l'eau, qui sera progressivement élevée à la température fixée par le cahier des charges et maintenue à cette température pendant le temps également fixé par le cahier des charges, puis refroidie jusqu'à la température initiale. L'augmentation d'écartement des pointes des aiguilles ne devra pas dépasser les chiffres indiqués au cahier des charges spécial de l'entreprise. Aucune des galettes et éprouvettes ne devra présenter la moindre trace de gonflement ni de déformations telles que fendillements, saillies, boursouflements. Les bords des galettes devront rester bien appliqués au verre et ne se relever en aucun point.

Constance de la température.— L'eau dans laquelle les éprouvettes et galettes seront conservées devra être maintenue à des températures comprises entre 12 et 18° C.

CAHIER DES CHARGES-TYPE N° 1

POUR LES FOURNITURES DE CIMENTS DE PORTLAND DESTINÉES A DES TRAVAUX EN PRISE A LA MER.

Définition du produit.— Le ciment Portland sera produit par la mouture d'un mélange intime de carbonate de chaux, silice, alumine et fer cuit jusqu'à ramollissement.

Composition chimique. — Le ciment ne devra pas contenir plus de 1.5 p. 100 d'acide sulfurique, ni plus de 2 p. 100 de magnésie, ni plus de 8 p. 100 d'alumine, ni des sulfures en proportions dosables.

Son indice d'hydraulicité, c'est-à-dire le rapport entre les poids de la silice combinée et de l'alumine d'une part et le poids de la chaux et de la magnésie d'autre part, sera au moins de 0,47 pour une teneur en alumine

de 8 p. 100, avec une diminution de 0,02 pour chaque 1 p. 100 d'alumine en dessous de 8.

Finesse de mouture. — Le ciment devra laisser au moins 40 p. 100 de son poids sur le tamis de 4.900 mailles par cm² et au plus 2 p. 100 sur le tamis de 324 mailles.

Densité apparente. — Le poids du litre de ciment sera de 1.200 gr. au moins.

Durée de prise.— Le ciment immergé dans l'eau potable ne devra pas commencer à faire prise avant un délai de vingt minutes. La prise devra être complètement terminée dans un délai qui ne sera pas inférieur à trois heures, ni supérieur à douze heures.

Résistance à la traction du ciment pur. — Les éprouvettes du ciment pur, immergées dans l'eau de mer au bout de vingt-quatre heures, devront présenter une résistance à la traction par cm² qui sera au moins de :

15 kg. au bout de 7 jours
38 — — 28 — [1].

La résistance devra augmenter d'ailleurs au moins de 3 kg. du septième au vingt-huitième jour.

Résistance à la traction du mortier de ciment. — Les éprouvettes de mortier, immergées dans l'eau de mer au bout de vingt-quatre heures, devront présenter une résistance à la traction par cm² qui sera au moins de :

6 kg. au bout de 7 jours
12 — — 28 — [2].

La résistance devra d'ailleurs augmenter au moins de 2 kg. du septième au vingt-huitième jour.

Déformations à froid et à chaud.— Les galettes et éprouvettes seront conservées dans une atmosphère humide pendant vingt-quatre heures : les galettes seront ensuite immergées dans l'eau de mer. La température de l'essai de déformation à chaud des éprouvettes sera de 100°; elle sera maintenue pendant trois heures. L'augmentation de l'écartement des pointes des aiguilles ne devra pas dépasser 5 millimètres.

CAHIER DES CHARGES-TYPE N° 2

POUR LA FOURNITURE DE CHAUX HYDRAULIQUE DESTINÉE A DES TRAVAUX EN PRISE A LA MER

Composition chimique. — La chaux devra contenir moins de 2 p. 100 d'alumine, plus de 20 p. 100 de silice combinée et ne pas perdre plus de 10 p. 100 de son poids par la calcination au rouge blanc. Ces chiffres ne

[1] Les chiffres ci-dessus sont des minima ; les ingénieurs pourront les augmenter après s'être assurés que les usines sont en mesure d'obtenir ceux qu'ils indiquent.
[2] Même observation qu'à l'article précédent.

seront pas obligatoires pour les chaux qui auront subi avec succès les essais à la mer, effectués par la Commission des chaux et ciments sur la demande des fabricants désireux de présenter leurs produits aux adjudications de travaux à la mer.

Finesse de mouture. — La chaux devra laisser au plus 5 p. 100 de son poids sur le tamis de 900 mailles par centimètre carré et 2 p. 100 sur le tamis de 324 mailles.

Densité apparente.— Le poids du litre de chaux devra être supérieur à 700 gr.; pour la chaux provenant d'une même usine, la variation du poids du litre ne pourra dépasser 100 gr.

Durée de prise. — La pâte de chaux immergée dans l'eau de mer devra avoir commencé à faire prise dans un délai de six heures et avoir fait complètement prise dans un délai de trente heures au plus.

Résistance à la traction du mortier de chaux. — Les éprouvettes de mortier, immergées dans l'eau de mer au bout de vingt-quatre heures, devront présenter une résistance à la traction par centimètre carré qui sera au moins de :

3 kg. au bout de 7 jours,
6 — — 28 — [1].

La résistance devra augmenter d'ailleurs au moins de 2 kg. du septième au vingt-huitième jour.

Déformations à froid et à chaud. — Les galettes et éprouvettes seront conservées, dans une atmosphère humide pendant quarante huit heures.

Ensuite, on immergera les galettes dans l'eau de mer. La température de l'essai de déformation à chaud des éprouvettes sera de 100° et sera maintenue pendant trois heures. L'augmentation de l'écartement des pointes des aiguilles ne devra pas dépasser 5 mm.

CAHIER DES CHARGES-TYPE N° 3

POUR LES FOURNITURES DE CIMENT PORTLAND DESTINÉES A DES TRAVAUX NON EN PRISE A LA MER

Définition du produit. — Le ciment Portland sera produit par la mouture d'un mélange intime de carbonate de chaux, silice, alumine et fer cuit jusqu'à ramollissement.

Composition chimique. — Le ciment ne devra pas contenir plus de 3 p. 100 d'acide sulfurique, ni plus de 5 p. 100 de magnésie, ni plus de 10 p. 100 d'alumine, ni des sulfures en proportions dosables.

Finesse de mouture. — Le ciment devra laisser au plus 30 p. 100 de son poids sur le tamis de 4.900 mailles par cm^2 et 10 p. 100 sur le tamis de 900 mailles.

[1] Les chiffres ci-dessus sont des minima. Les Ingénieurs pourront les augmenter après s'être assurés que les usines sont en mesure d'obtenir ceux qu'ils indiqueront.

Densité apparente.— Le poids du litre de ciment sera de 1.100 gr. au moins.

Durée de prise.— Le ciment immergé dans l'eau potable ne devra pas commencer à faire prise avant un délai de vingt minutes. La prise devra être complètement terminée dans un délai qui ne sera pas inférieur à deux heures, ni supérieur à douze heures.

Résistance à la traction du ciment pur. — Les éprouvettes du ciment pur, immergées dans l'eau potable au bout de vingt-quatre heures, devront présenter une résitance à la traction par centimètre qui sera au moins de :

25 kg. au bout de 7 jours,
35 — — 28 — [1].

La résistance devra augmenter d'ailleurs au moins de 3 kg. du septième au vingt-huitième jour.

Résistance à la traction du mortier de ciment. — Les éprouvettes du mortier, immergées dans l'eau potable, au bout de vingt-quatre heures, devront présenter une résistance à la traction par centimètre carré qui sera au moins de :

8 kg. au bout de 7 jours,
15 — — 28 — [2].

La résistance devra augmenter d'ailleurs au moins de 2 kg. du septième au vingt-huitième jour.

Déformations à chaud. — Les éprouvettes seront conservées dans une atmosphère humide pendant vingt-quatre heures La température de l'essai sera de 100° et sera maintenue pendant trois heures. L'augmentation de l'écartement des pointes des aiguilles ne pourra dépasser 10 mm.

CAHIER DES CHARGES-TYPE N° 4

POUR LES FOURNITURES DE CIMENTS DE GRAPPIERS

Définition du produit. — Le ciment de grappiers sera produit par la mouture des grappiers formant le résidu de la fabrication des chaux bien cuites, séparés de ces dernières par des extinctions et des blutages successifs.

Composition chimique. — Le ciment ne devra pas contenir plus de 1,5 p. 100 d'acide sulfurique, ni plus de 5 p. 100 de magnésie, ni moins de 22 p. 100 de silice combinée. Si le ciment est destiné à des travaux en prise à la mer, on stipulera en outre qu'il ne devra pas contenir plus de 3 p. 100 d'alumine. Ces chiffres ne seront pas obligatoires pour les

[1] Les chiffres ci-dessus sont des minima. Les ingénieurs pourront les augmenter après s'être assurés que les usines sont en mesure d'obtenir ceux qu'ils indiqueront.

[2] Même observation qu'à l'article précédent.

ciments qui auront subi avec succès les essais effectués par la Commission des chaux et ciments, sur la demande des fabricants désireux de présenter leurs produits aux adjudications de travaux publics.

Finesse de mouture. — Le ciment devra laisser au plus 30 p. 100 de son poids sur le tamis de 4,900 mailles par cm^2 et 10 p. 100 sur le tamis de 900.

Durée de prise. — Le ciment immergé dans de l'eau potable devra avoir commencé à faire prise dans un délai de cinq heures et avoir fait complètement prise dans un délai de quatorze heures.

Résistance à la traction du mortier de ciment. — Les éprouvettes de mortier immergées dans l'eau potable, au bout de vingt-quatre heures, devront présenter une résistance à la traction par centimètre carré qui sera au moins de :

8 kgr. au bout de 7 jours,
12 — — 28 — [1].

Si le ciment est destiné à des travaux en prise à la mer, les résistances exigées à sept et à vingt huit jours seront portées respectivement à 10 et à 15 kg. La résistance devra d'ailleurs augmenter au moins de 2 kg. du septième au vingt-huitième jour.

Déformations à froid et à chaud.— Les galettes et éprouvettes seront conservées dans une atmosphère humide pendant vingt-quatre heures. Ensuite, on immergera les galettes dans l'eau de mer pour les travaux en prise à la mer. La température de l'essai de déformation à chaud des éprouvettes sera de 100° et sera maintenue pendant trois heures L'augmentatien de l'écartement des pointes des aiguilles ne devra pas dépasser 5 mm. pour les travaux à la mer et 10 mm. pour les autres travaux.

[1] Les chiffres ci-dessus sont dss minima. Les Ingénieurs pourront les augmenter après s'être assurés que les usines sont en mesure d'obtenir ceux qu'ils indiqueront.

CHAPITRE XX

PRODUITS CERAMIQUES

Par les Drs H. Seger et E. Cramer (Berlin)

Toutes les poteries sont fabriquées à l'aide d'une matière se ramollissant plus ou moins rapidement au contact de l'eau et devenant plus ou moins plastique, ce qui permet de lui donner une forme définie à l'aide d'une pression plus ou moins forte, suivant la proportion d'eau qu'elle renferme. L'eau est éliminée par la dessiccation, autant qu'elle n'est pas chimiquement combinée. Pendant la dessiccation, les objets conservent la forme qu'on leur a donnée et acquièrent une certaine dureté, mais à cet état, ils possèdent encore la propriété d'être ramollis par l'eau et de pouvoir être transformés de nouveau en une masse plastique. En général, le volume occupé par les objets moulés diminue pendant la dessiccation ; ce phénomène est désigné sous le nom de retrait. Lorsqu'on chauffe les objets à une température suffisante pour chasser l'eau chimiquement combinée, leurs propriétés subissent une transformation complète. Leur résistance augmente considérablement et ils deviennent complètement insensibles à l'action de l'eau. Une masse, dont l'eau chimiquement combinée a été chassée par la cuisson, ne peut être en aucune façon retransformée en masse plastique. Contrairement à la plupart des corps, l'argile possède la propriété de ne reprendre par aucun procédé l'eau chimiquement combinée dont on l'a privée, c'est-à-dire qu'elle ne peut en aucune façon être ramenée à son état primitif. La cuisson est généralement accompagnée d'un nouveau retrait, que l'on désigne sous le nom de retrait de cuisson, pour le distinguer du retrait de dessiccation.

L'élément principal et indispensable de toutes les poteries est l'argile, bien qu'en quantité il puisse quelquefois être dépassé par les autres éléments. L'argile est indispensable par le fait qu'elle est seule à posséder la plasticité permettant de modeler les objets. Dans la plupart des cas, on l'additionne d'autres substances ayant pour but de modifier convenablement ses propriétés primitives ; ce sont les amaigrissants et les fondants :

1. Les *amaigrissants* ont pour but de diminuer le retrait et de s'opposer à ce que la forme primitivement donnée aux objets ne soit pas trop modifiée par l'effet d'un retrait exagéré. On emploie comme amaigrissant deux matières principales dont l'argile rendue anhydre par cuisson et ayant atteint son retrait maximum, ce qui fait qu'elle ne peut prendre de

retrait sensible par une nouvelle cuisson. A cet état, on la désigne sous le nom de chamotte. Le second amaigrissant est le quartz plus ou moins finement broyé ou à son état de division naturel qui est le sable.

2. *Fondants.* — La masse argileuse a la propriété de durcir par une faible cuisson, mais tout en restant poreuse. Par une plus forte cuisson, la masse se ramollit partiellement et finit par devenir absolument compacte. Cette transformation est facilitée et peut être réalisée par une cuisson plus faible, grâce à l'addition de substances que l'on désigne sous le nom de fondants. Les principaux corps de ce genre sont les alcalis, les terres alcalines et l'oxyde de fer. Dans la plupart des cas, ces substances ne sont pas ajoutées telles quelles, mais sous forme des différentes combinaisons existant dans la nature, telles que le feldspath, les roches feldspathiques, le carbonate de chaux, l'argile ferrugineuse, etc.

La proportion d'amaigrissant et de fondant à ajouter à l'argile dépend du but que le produit doit remplir. Dans certains cas, on n'ajoute que de l'amaigrissant, lorsqu'il n'est pas nécessaire que le produit devienne compact par la cuisson. Dans d'autres cas, on n'emploie que des fondants, notamment lorsque l'argile employée est naturellement fortement mélangée d'amaigrissant (argile sableuse). Enfin, dans d'autres cas encore, on choisit l'argile la plus pure et on lui ajoute des quantités exactement connues d'amaigrissant et de fondant à un grand état de division. Ceci est notamment le cas du produit le plus parfait de la céramique, la porcelaine.

Glaçure. — Dans beaucoup de cas les poteries reçoivent extérieurement un enduit d'une masse plus fusible qu'elles, si bien qu'à la température de cuisson employée elle se transforme en une couche vitreuse formant après refroidissement un revêtement, qui, en raison de sa dureté et de son imperméabilité, protège la masse argileuse de la pénétration des liquides et des détériorations mécaniques. Les revêtements de ce genre sont désignés sous le nom de glaçures. Ces glaçures renferment les mêmes substances que la masse argileuse mais en proportions différentes, les fondants étant en grand excès. Outre les fondants déjà cités, on introduit encore dans les glaçures différents oxydes métalliques, notamment l'oxyde de plomb et, dans certains cas, l'oxyde d'étain ainsi que l'acide borique.

Pour établir une classification des nombreux produits de la céramique et avoir un coup d'œil sur leur ensemble, il convient de les diviser en deux grandes classes, comme le fait Knapp, produits poreux et produits compacts. Chacune de ces deux classes se subdivise à son tour comme le montre le tableau suivant :

I. — Produits céramiques poreux

1. *Matériaux de construction*

a) Pâtes cuites colorées (produits de la briqueterie) : briques, briques de parement, briques creuses, tuiles poreuses, tuiles pour couverture, tuyaux de drainage, terres cuites pour ornementation.

b) Pâtes à peu près blanches après cuisson (produits réfractaires) : briques et tous objets en terre réfractaire.

2. *Ustensiles*

a) Pâtes cuites colorées (produits de la poterie), vases antiques, pots et ustensiles divers, pots à fleurs, alcarazas, poteries vernissées, briques émaillées pour poêles ;

b) Pâtes cuites blanches : faïence, pipes en terre.

II. — Produits céramiques compacts

1. *Opaques ou translucides sur les bords seulement*

a) Matériaux de construction : carreaux de four, briques résistant aux acides, carreaux, tuyaux en argile.

b) Ustensiles : grès, cuves, récipients pour l'industrie chimique.

2. *Translucides (porcelaine)*

a) Matériaux de construction : carreaux en porcelaine, carreaux pour le revêtement des broyeurs à boulets ;

b) Ustensiles : porcelaine dure et porcelaine tendre (porcelaine d'os, porcelaine frittée, porcelaine de Seger).

Il est évident que cette classification n'est pas absolue, car il existe partout des produits intermédiaires. C'est ainsi que les briques ordinaires ou les poteries sont parfois, bien qu'exceptionnellement, confectionnées avec de l'argile cuisant en blanc. Inversement, les produits réfractaires sont rarement d'un blanc pur, bien qu'ils soient toujours d'une masse beaucoup plus claire que les briques ou les tuiles ordinaires. De même, la démarcation entre les produits poreux et les produits compacts ne peut être nettement établie. Certaines briques, tuiles ou terres cuites sont parfois cuites jusqu'à être presque compactes tandis qu'inversement beaucoup de carreaux et notamment les tuyaux en argile présentent une assez grande porosité. Malgré cela, ces derniers produits doivent être comptés dans les produits compacts, pour une classification générale, car les carreaux et les tuyaux absolument compacts sont les plus appréciés, pour la raison qu'ils remplissent plus parfaitement leur but.

Les problèmes analytiques que comporte l'industrie céramique sont les suivants :

1° Essai des matières premières au point de vue de leur composition et de leurs propriétés physiques ;

2° Contrôle de la fabrication, aussi bien en ce qui concerne l'essai des propriétés de la masse que la surveillance de la cuisson ;

3° Essai des produits fabriqués.

Matières premières. — *Argiles.* — Les argiles proviennent de la désagrégation des roches contenant les matières premières nécessaires à la formation d'un silicate d'alumine. La désagrégation est provoquée par l'action combinée des forces physiques et chimiques. La désagrégation mécanique des roches est produite par l'action de la gelée, par des mouvements de glissement ou de roulement sur le sol et encore par l'usure produite par des masses de glace en mouvement (période glaciaire). Il s'effectue simultanément des actions chimiques, dont l'agent intermédiaire est toujours l'eau. Celle-ci n'agit pas le plus souvent à l'état d'eau pure, mais sous forme de solutions renfermant des gaz (acide carbonique, oxygène) ou des sels. Ces solutions peuvent introduire de nouveaux éléments, tel le carbonate de calcium, ou enlever aux débris de la roche certains de leurs éléments chimiques tels que le fer, la chaux, la magnésie, les alcalis et aussi la silice sous formes de silicates alcalins.

Parmi les constituants des roches qui peuvent donner lieu, par désagrégation, à la formation d'argile, il faut citer le feldspath, l'augite, l'amphibole et le mica. La substance argileuse pure est théoriquement un silicate d'alumine hydraté de la formule $Al^2O^3, 2SiO^2 . 2H^2O$, renfermant 39,6 p. 100 d'alumine, 46,5 p. 100 de silice et 13,9 p. 100 d'eau. Dans la nature, l'argile contient toujours des matières étrangères, parfois en très petite quantité, mais parfois aussi en si forte proportion que la quantité des impuretés est de beaucoup plus grande que celle de la substance argileuse pure. Les grandes différences que l'on constate entre les diverses argiles proviennent en partie de ces impuretés, en partie de la diversité des propriétés physiques des diverses argiles. On peut dire qu'il n'existe pas sur toute la terre deux argiles absolument semblables, tellement ces variations sont nombreuses.

Une classification systématique des argiles est à peu près impossible, aussi devons-nous nous borner à citer ici les argiles les plus importantes par leurs particularités et leurs emplois techniques.

1. *Kaolin.* — Le kaolin forme généralement des veines ou des dépôts sans couches visibles. Il est très mou, tendre et fragile et d'un blanc plus ou moins pur. Une fois lévigé, il constitue la plus pure variété d'argile ; cependant, il ne possède qu'à un faible degré les propriétés caractéristiques de l'argile, qui sont la plasticité et le pouvoir adhésif. L'examen microscopique a montré que même les plus petites particules sont cristallines, ce qui n'a jamais été observé jusqu'ici avec les diverses argiles. Dans la plupart des cas, le kaolin se trouve encore à la place même où il s'est formé. Par suite, il est très souvent mélangé de débris de roches non décomposées, notamment de grains de quartz (kaolin brut), dont on peut le séparer par lévigation. Cependant il existe aussi dans la nature des kaolins qui ont été déplacés par l'eau. Le dépôt au point même de formation ne peut donc être considéré comme un caractère distinguant le kaolin des autres argiles. On n'a pas encore établi comment il se fait que les

phénomènes de désagrégation fournissent dans certains cas du kaolin et dans d'autres de l'argile plastique.

2. *Argiles réfractaires.* — La matière argileuse pure est plus difficilement fusible que celle qui contient des matières étrangères quelconques. Les argiles qui ne contiennent que de petites quantités de fer, de chaux, de magnésie et d'alcalis se distinguent des autres par leur peu de fusibilité ; c'est pour cela qu'on les nomme argiles réfractaires. Un forte proportion de silice diminue les qualités réfractaires, mais cependant à un degré moindre que les substances précédentes, que l'on désigne par suite sous le nom de fondants. Il est à remarquer que les dépôts d'argiles réfractaires sont très souvent voisins des gisements de houille ; il semble que les débris végétaux ont formé de l'acide carbonique, dont la solution aqueuse a transformé le fer en carbonate et la chaux en bicarbonate, si bien que ces deux corps ont été éliminés lentement de l'argile sous forme de sels solubles.

3. *Argiles schisteuses et schistes argileux.* — La transformation de l'argile plastique en masses feuilletées est attribuable à l'action de la pression. Suivant les circonstances, il s'est formé de l'argile schisteuse possédant encore une certaine plasticité, bien que très faible, ou du schiste argileux qui n'est plus du tout plastique. Il n'est pas possible d'établir de démarcation nette entre ces deux substances ; on trouve tous les degrés intermédiaires entre le schiste proprement dit et l'argile. L'un de ces termes extrêmes, l'argile, est une masse très plastique, tandis que l'autre, le schiste, se compose exclusivement d'un mélange de particules cristallines.

4. *Argile commune ou terre à potier.* — Sous ce nom générique, on comprend toutes les argiles plastiques qui contiennent trop de fondants pour être réfractaires et qui sont plus ou moins colorées par de l'oxyde de fer.

5. *Marne.* — On désigne sous le nom de marne des mélanges intimes d'argile et de carbonate de calcium finement divisé ; suivant le constituant qui domine, on distingue les marnes argileuses et les marnes calcaires. Dans le Nord de l'Allemagne, on rencontre fréquemment un variété de marne (Geschiebemergel), qui est due à l'action mécanique des masses de glace se déplaçant lentement. Son origine remonte à la période diluvienne.

6. *Loess.* — La formation du loess est l'objet d'un discussion qui n'est pas encore close ; certains admettent que le loess résulte d'une accumulation de poussières par le vent, d'autres que c'est une alluvion fluviale. Ces deux façons de voir sont peut-être toutes deux exactes et le loess provient dans certains endroits de la première de ces causes et dans d'autres de la seconde. Il constitue une masse exempte de sable, mais cependant peu plastique qui se compose de débris minéraux broyés à l'état de poussière, d'argile et de carbonate de calcium en proportion plus ou moins forte. Les couches supérieures notamment renferment toujours de gros rognons de calcaire, qui semblent avoir été séparés d'une solution de bicarbonate de chaux. La masse est criblée d'innombrables petits pores qui semblent

indiquer l'existence d'une riche végétation au moment du dépôt du loess ; car la présence de ces pores est difficile à expliquer autrement qu'en admettant qu'ils sont dus à des racines de plantes décomposées.

7. *Glaise.* — L'argile impure et renfermant beaucoup de sable et d'oxyde de fer est désignée sous le nom de glaise. Le plus souvent la glaise provient de la désagrégation de la marne ou du loess ; elle résulte parfois d'une lixiviation naturelle de la marne. C'est la matière première la plus employée pour la fabrication des briques et des tuiles.

Prélèvement des échantillons.— Pour examiner la qualité de l'argile fournie par un dépôt et juger de la valeur de celui-ci, on ne doit pas se borner à l'essai d'un seul échantillon prélevé en un point arbitraire. Les différentes couches superposées constituant un gisement d'argile possèdent presque toujours des propriétés différentes ; il est même fréquent que la composition d'une seule et même couche varie si on la suit dans une direction horizontale. L'essai d'un échantillon isolé ne peut donc avoir que la valeur d'une indication préliminaire. Pour porter un jugement en connaissance de cause sur les qualités et la valeur pratique d'un dépôt d'argile, on doit toujours entreprendre des sondages nombreux, qui permettent en même temps d'établir la quantité d'argile disponible. On répartit sur la totalité du terrain un réseau régulier de sondages, en poursuivant chaque trou de sonde jusqu'à ce qu'on rencontre le lit du gisement. On observe les propriétés des différentes couches, leur succession et leur puissance, en se basant à la fois sur leur aspect et sur la sensation que produit la masse écrasée entre les doigts. On obtient ainsi des points de repère suffisants ; l'ensemble des résultats des sondages est consigné par écrit, en indiquant tous les chiffres obtenus. Ce n'est que lorsque ce travail est effectué qu'il est temps de procéder au prélèvement d'un échantillon déterminé pour l'analyse.

Comme il n'est pas rare que le sondage brise complètement les matières granuleuses renfermées dans l'argile et qu'en outre les échantillons prélevés à une assez grande profondeur sont souvent souillés par la chute de débris des couches supérieures, il n'est pas à recommander de se servir de la sonde pour le prélèvement des échantillons. Pour obtenir des échantillons réellement satisfaisants, il faut creuser des tranchées, dont le nombre varie suivant l'étendue du gisement d'argile et les indications des sondages. Le nombre de tranchées nécessaires est d'autant plus grand que les échantillons fournis par les sondages paraissent plus irréguliers.

La meilleure largeur à donner aux tranchées est d'environ 1 mètre ; leur longueur est basée sur la profondeur reconnue nécessaire par les sondages. Il est commode de donner aux tranchées une longueur égale à la profondeur qu'elles doivent avoir et de laisser à chaque mètre de profondeur un degré d'un mètre de largeur, de façon à obtenir finalement un escalier ayant autant de degrés que la tranchée a de mètres de profondeur. Ces degrés servent à la fois de place de travail et pour recevoir l'argile extraite d'une plus grande profondeur. Sur les parois droites de la

tranchée, il est facile de reconnaître la puissance des diverses couches d'argile et leur direction. Il arrive souvent que les couches d'argile sont séparées les unes des autres par des dépôts de sable ou de pyrites. Un éboulement de la tranchée est facile à éviter dans les conditions de grandeur indiquées, à l'aide d'un étayement convenable avec des poteaux et des planches.

Lorsque la tranchée est creusée, on procède comme il suit au prélèvement des échantillons : A l'aide d'une spatule, on découpe une bande de haut en bas sur la paroi de la tranchée, puis on étale séparément les masses prélevées dans chaque couche sur une aire convenable. Les grosses mottes sont brisées ou découpées pour les amener à la grosseur d'une noix, sans broyer les pierres qu'elles peuvent renfermer. Les échantillons pris sur chaque couche sont ensuite mélangés et on en enveloppe à part 10 kgr. Il est bon d indiquer chaque couche par un numéro d'ordre et chaque échantillon par une lettre ou un chiffre se rapportant aux indications du plan.

Avant de procéder à l'analyse proprement dite, on établit d'abord, par un essai préliminaire, si les divers échantillons présentent des différences assez grandes pour nécessiter un examen séparé. Le plus souvent, on trouve dans un dépôt d'argile des couches de même valeur, bien qu'elles possèdent un aspect différent. De petites quantités de matières organiques qui disparaissent à la cuisson peuvent communiquer à l'argile des nuances tellement différentes qu'un technicien expérimenté lui-même se demande s'il se trouve en présence d'argiles identiques.

Ceci est la marche à suivre lorsqu'il s'agit de prélever un échantillon sur un gisement d'argile. Le problème est beaucoup plus simple quand on se trouve en présence d'un échantillon venu du dehors. Dans la plupart des cas, il suffit alors de déterminer si l'argile est identique à celle qu'on a achetée autrefois ou si elle peut la remplacer. Dans ce cas, il n'est souvent pas nécessaire d'établir toutes les propriétés de l'argile, mais il suffit de déterminer celles qui importent pour sa destination, telles que le point de fusion, la richesse en alumine, en sable, etc. Le prélèvement d'échantillon est alors beaucoup plus simple ; cependant, il serait complètement erroné d'employer pour l'analyse un fragment isolé, même si l'argile a été lévigée et qu'il paraisse correspondre à la moyenne par son aspect. Il faut briser de petits fragments sur un nombre de morceaux aussi grand que possible ou les couper à l'aide d'un couteau bien propre, car l'argile absorbe très avidement l'oxyde de fer et le dosage de celui-ci serait complètement faussé. L'échantillon de plusieurs kilogrammes ainsi obtenu est séché, grossièrement pulvérisé par broyage dans un mortier en porcelaine, puis bien mélangé par pelletage à l'aide d'une cuiller. Il ne faut pas essayer d'opérer le mélange par agitation, car on ne parviendrait, au contraire, qu'à séparer les parties les plus fines d'avec les autres. Ce gros échantillon est étendu sur une grande feuille de papier, puis on en prélève une portion sur toute l'épaisseur de la couche qu'il forme et non par dessus. Ce nouvel échantillon est broyé plus finement et traité comme le précédent. On continue ainsi jusqu'à ce qu'on ait obtenu finale-

ment un échantillon de quelques centaines de grammes, qui représente la moyenne réelle de l'argile à examiner.

Analyse. — L'essai de l'argile est extrêmement variable suivant l'usage auquel elle doit être employée. L'analyse chimique complète est importante pour les argiles réfractaires, lorsqu'il s'agit d'établir le rapport existant entre la silice et l'alumine et de déterminer la quantité de fondants. Pour les argiles destinées à la fabrication de porcelaine ou de faïence (kaolin) il est souvent intéressant de connaître leur composition chimique. Il en est de même pour l'argile destinée à la fabrication de produits chimiques, du sulfate d'alumine, par exemple. Par contre, il est complètement impossible de prévoir, à l'aide de l'analyse chimique, quelle sera la valeur de l'argile pour la fabrication de briques, d'ustensiles quelconques, etc. Il arrive très souvent que des argiles possédant la même composition chimique se comportent d'une façon complètement différente une fois qu'elles sont travaillées.

L'analyse rationnelle est d'une importance décisive pour la fabrication de la porcelaine et de la faïence, car il importe dans ces cas de maintenir un rapport déterminé entre la matière argileuse, le quartz et le feldspath, la craie, etc.

L'analyse par lévigation, qui a pour but de classer les différentes parties de l'argile suivant la grosseur de leurs grains, est importante lorsqu'il s'agit de la fabrication d'articles fins ; elle est souvent employée pour s'assurer qu'une argile livrée est identique à celle qui a été fournie antérieurement par le même gisement, car il arrive souvent que les différentes couches d'un seul et même gisement ne diffèrent que par la présence d'une plus ou moins grande quantité de sable.

Lorsqu'il s'agit de la fabrication de produits réfractaires, on ne doit pas se contenter des données de l'analyse chimique pour apprécier la résistance de l'argile aux températures très élevées. Il faut toujours déterminer le point de fusion de l'argile et cela non en degrés centigrades, mais par comparaison avec des corps difficilement fusibles de composition connue.

Pour pouvoir apprécier la valeur d'une argile pour une fabrication déterminée : briques, poteries etc., les procédés d'essai qui viennent d'être cités ne sont pas utilisables. Il est nécessaire de s'assurer des propriétés physiques de l'argile, en se rapprochant autant que possible des conditions de la fabrication industrielle. Dans ce cas, l'examen doit comprendre les essais suivants :

a Teneur en matières étrangères granuleuses ;

b) Influence nuisible de celles-ci ;

c) Teneur en sels solubles ;

d) Manière dont l'argile se comporte pendant la lévigation et le débourbage ;

e) Manière dont l'argile se comporte pendant la préparation et le moulage ;

f) Manière dont se comportent les objets moulés pendant la dessiccation

et la cuisson à diverses températures, importance du retrait à la dessiccation et à la cuisson ;

g) Aspect des objets séchés et des briques d'essai cuites aux points de vue de la pureté, de leur couleur, du fendillement et de la conservation de la forme primitive ;

h) Résistance des échantillons ;

i) Porosité ;

k) Pouvoir réfractaire.

Analyse chimique complète. — L'analyse chimique de l'argile exige beaucoup de soins et de précautions, car dans certains cas une très petite quantité de matières étrangères peut occasionner une très notable modification des propriétés de l'argile, notamment en ce qui concerne sa fusibilité et sa couleur de cuisson. Les réactifs employés et l'eau distillée renferment très souvent comme impuretés les substances contenues dans l'argile elle-même ; il est par suite nécessaire de les soumettre à un essai judicieux en opérant sur des quantités pas trop faibles. S'il n'est pas possible de se procurer des réactifs plus purs, il ne reste plus qu'à doser les impuretés contenues dans ceux dont on dispose et à opérer avec des quantités connues, de façon à pouvoir faire subir aux résultats analytiques la correction nécessaire. Sous ce rapport, le carbonate de sodium employé pour la désagrégation doit être l'objet d'une attention particulière, car il contient souvent de petites quantités de silice, d'alumine et aussi de chaux. L'emploi d'ustensiles en verre et en porcelaine occasionne également des difficultés, car ils ne sont jamais complètement inattaquables et se composent précisément des mêmes éléments que l'argile à examiner. Toutes les fois que cela est possible, on ne doit employer que des récipients en platine. L'évaporation de solutions alcalines ne doit jamais se faire dans des vases en verre ; tout au moins, la solution doit être acidulée avant d'être concentrée. Si une matière étrangère ne se trouve qu'en très petites quantités, il n'est pas exact de l'indiquer sous le nom de traces. Lorsque la quantité de substance soumise à l'analyse est faible, cette trace peut avoir une influence sensible sur les propriétés de l'argile. Par suite, on doit toujours opérer sur des quantités assez grandes pour permettre encore le dosage pondéral des matières étrangères dont la quantité est la plus faible.

Pour effectuer l'analyse, on pulvérise le plus finement possible une petite fraction de l'échantillon moyen. On s'assure que la finesse atteinte est suffisante par tamisage sur un tamis de 5.000 mailles au centimètre carré. Certains grains minéraux, la pyrite en particulier, opposent parfois une grande résistance à l'écrasement et peuvent facilement passer inaperçus, si l'on néglige le tamisage. L'échantillon est séché à 110-120° pendant deux heures au moins, jusqu'à poids constant, puis conservé dans un flacon bien bouché.

Silice. — Dans un creuset de platine, on mélange soigneusement 1 gr. d'argile desséchée avec 2 à 3 gr. de carbonate sodique ou sodico-potassique. Le creuset est ensuite chauffé avec précaution sur un bec de Bunsen,

jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique et que la masse soit en fusion tranquille. Un chauffage trop fort sur le chalumeau est à éviter car il entraîne la formation de silicates doubles difficilement décomposables et dont la dissolution ultérieure est pénible. Lorsque l'argile est très riche en alumine, on obtient par fusion une masse visqueuse, dans le cas contraire une masse fluide. La masse fondue contenue dans le creuset est introduite dans une capsule de platine et dissoute ou ramollie par l'eau, en chauffant au bain-marie s'il est nécessaire. La capsule étant recouverte d'un verre de montre, on ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que le dégagement d'acide carbonique ait cessé et qu'il se soit formé une solution claire. Si la désagrégation a été incomplète, il reste un résidu plus ou moins sableux ; dans ce cas, il faut recommencer la désagrégation sur une nouvelle prise d'essai. Par contre, les flocons de silice qui peuvent se séparer pendant la dissolution n'ont aucune influence sur le résultat. La solution est ensuite évaporée au bain-marie et le résidu est chauffé à 130-150° à l'étuve, pendant deux heures, jusqu'à ce que l'odeur d'acide chlorhydrique ne soit plus perceptible. Si l'on néglige cette dessiccation à haute température, des quantités considérables de silice peuvent passer dans la liqueur filtrée, où elles seront ensuite dosées comme alumine. La masse sèche est alors humectée d'acide chlorhydrique concentré et chauffée une heure au bain-marie, recouverte d'un verre de montre. Après dilution avec de l'eau chaude, on décante, on fait bouillir la silice avec de l'acide chlorhydrique et on dilue de nouveau ; la silice est ensuite filtrée et lavée à l'eau chaude acidulée par l'acide chlorhydrique. Le filtre contenant la silice est introduit encore humide dans un creuset de platine ; on chauffe d'abord lentement et avec précaution jusqu'à ce que le papier soit carbonisé, puis plus fortement jusqu'à ce que la silice soit devenue d'un blanc parfait et ensuite au chalumeau jusqu'à poids constant. On obtient ainsi l'ensemble de la silice et de l'acide titanique.

Il est à remarquer que la silice ainsi obtenue renferme souvent encore de petites quantités d'alumine, tandis que la liqueur filtrée contient encore un peu de silice. Pour déterminer l'acide titanique qui peut être présent et l'alumine, on humecte la silice contenue dans le creuset de platine avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et un peu d'acide fluorhydrique pur. Après évaporation et calcination, l'acide titanique et l'alumine restent sous forme d'un résidu généralement très faible et peuvent être pesés et calculés. On peut s'assurer de la présence du titane par la coloration violette qu'il communique à une perle de sel de phosphore, en flamme réductrice ; un autre indice très commode est la coloration bleue que prennent les dernières traces d'acide sulfurique avant leur évaporation. Si cette coloration ne se manifeste pas, le faible résidu est à calculer comme alumine. Si la coloration bleue, bien que faible, permet de conclure à la présence d'acide titanique, on fond le résidu obtenu avec du bisulfate de potassium, on dissout la masse dans l'eau *froide*, on filtre s'il est nécessaire, puis on conserve la liqueur filtrée pour la réunir ultérieurement à la partie principale de l'acide titanique. L'expérience

apprend qu'ordinairement une partie de l'acide titanique se précipite avec la silice, tandis que la majeure partie reste avec l'alumine. La présence de l'acide titanique dans l'argile n'est pas du tout rare ; dans la plupart des cas, ce dosage n'est pas effectué comme étant trop compliqué. Cette façon de faire n'est acceptable que lorsqu'il s'agit de très petites quantités. Si la quantité est un peu considérable (1 p. 100 et même plus), l'acide titanique agit très nettement comme un fondant sur les argiles réfractaires.

Acide titanique. — Si l'argile contient assez d'acide titanique pour que son dosage paraisse nécessaire, on introduit la liqueur filtrée séparée de la silice dans une solution chaude de potasse (pas l'inverse), ce qui a pour effet de précipiter l'oxyde de fer et l'acide titanique, tandis que l'alumine reste en dissolution. Le précipité bien lavé est dissous dans l'acide sulfurique et la solution est fortement diluée. La solution, filtrée s'il est nécessaire, est ensuite additionnée d'ammoniaque, jusqu'à ce qu'elle soit presque neutre, mais cependant pas tout à fait. On ajoute alors de l'acide sulfureux et on fait bouillir longtemps le liquide en y faisant passer un courant de gaz carbonique et en remplaçant l'eau évaporée ; l'acide titanique se précipite à l'état de poudre fine. En opérant de cette façon, la filtration de l'acide titanique ne présente aucune difficulté, à la seule condition d'employer un papier à filtres aussi serré que possible, tandis que l'acide titanique précipité de ses solutions chlorhydriques ne filtre presque jamais clair. La liqueur filtrée est mise à bouillir à plusieurs reprises pour s'assurer qu'elles ne renferme plus d'acide titanique. L'acide titanique précipité renfermant souvent encore un peu de fer, il est nécessaire de le redissoudre dans l'acide sulfurique et de le précipiter à nouveau par ébullition de la solution presque neutralisée et fortement diluée. L'acide titanique calciné retient facilement un peu d'acide sulfurique; il est par suite bon de lui ajouter un peu de carbonate d'ammonium et de le calciner de nouveau. Comme cet acide est un peu hygroscopique, il faut le peser aussi rapidement que possible.

Alumine. — Comme le lavage de grandes quantités d'alumine est difficile, il est bon de n'employer pour ce dosage qu'une partie de la liqueur séparée de la silice. Lorsque le dosage de l'acide titanique n'est pas nécessaire, on amène cette liqueur à 500 cm^3, on la mélange bien, puis on prélève 200 cm^3 pour le dosage total du fer et de l'alumine. La solution étant oxydée par quelques gouttes d'acide azotique, on précipite à chaud l'oxyde de fer et l'alumine par un faible excès d'ammoniaque exempte d'acide carbonique, puis on filtre. Il faut éviter de faire bouillir après la précipitation. Le précipité qui retient toujours un peu d'alcalis est redissous dans l'acide chlorhydrique dilué, puis précipité à nouveau par l'ammoniaque, filtré après repos et lavé à l'eau ammoniacale chaude avec un soin extrême. Après calcination jusqu'à poids constant, on obtient le total $Al^2O^3 + Fe^2O^3$. La masse pesée est bien humectée d'acides sulfurique et fluorhydrique, chauffée lentement et avec précaution et finalement calcinée fortement au chalumeau. Une perte de poids éventuelle proviendrait de la volatilisation de la silice entraînée par l'alumine.

Dans le cas où le dosage de l'acide titanique a été reconnu nécessaire, la solution d'alumine dans la lessive de potasse est amenée à 500 cm^3 comme tout à l'heure. On prélève 200 cm^3, que l'on dilue au moyen d'un égal volume d'eau, puis on acidule par l'acide chlorhydrique et on précipite l'alumine de la même façon. On obtient dans ce cas l'alumine sans oxyde de fer.

Oxyde de fer. — Si l'acide titanique n'a pas été dosé, on peut employer pour doser le fer, 200 cm^3 de la liqueur séparée de la silice. Par contre, si l'acide titanique a été dosé, il est nécessaire de faire une désagrégation spéciale pour le dosage du fer. Cette façon d'opérer est encore à recommander lorsqu'on se dispense du dosage de l'acide titanique, car le chauffage de la silice à 130-150° entraîne facilement la perte d'un peu de chlorure de fer par volatilisation. Si l'on veut doser l'oxyde de fer à l'aide du permanganate, on emploie l'acide sulfurique au lieu de l'acide chlorhydrique pour la dissolution de la masse fondue. Le dosage lui-même s'effectue soit au moyen du permanganate, soit à l'aide de l'iode et de l'hyposulfite. Dans le premier cas, il est nécessaire, si l'on est en présence d'une solution chlorhydrique, de commencer par la transformer en solution sulfurique. Pour cela, la solution est additionnée de phosphate de soude et le fer est précipité par l'ammoniaque à l'état de phosphate. Le résidu est dissous après lavage dans l'acide sulfurique dilué. La solution est additionnée de permanganate jusqu'à coloration rouge permanente puis chauffée longuement. Lorsque la coloration ne disparaît plus par ébullition, on est assuré que les matières organiques oxydables sont complètement détruites. La solution est réduite par le zinc en présence de platine puis titrée à l'aide d'une liqueur de permanganate telle que 1 cm^3 corresponde à environ 1 milligramme d'oxyde de fer. La quantité d'oxyde de fer ainsi obtenue, retranchée du total $Fe^2O^3 + Al^2O^3$, donne l'alumine.

Certains chimistes préfèrent titrer le fer par le procédé à l'iode. On ajoute de l'ammoniaque à 200 cm^3 de liqueur filtrée de la silice pour précipiter le fer et l'alumine. Le précipité est dissous dans l'acide chlorhydrique sans le filtrer, mais en évitant un trop grand excès d'acide. La solution est introduite dans un flacon avec quelques cristaux d'iodure de potassium puis le flacon bien bouché est chauffé pendant une demi-heure au bain-marie. Après refroidissement, on ajoute de l'empois d'amidon, puis on titre l'iode libre par l'hyposulfite centinormal ; 10 cm^3 de cette liqueur correspondent à 0 gr. 008 d'oxyde de fer.

Oxyde de manganèse. — La présence de faibles traces de manganèse dans l'argile n'est pas très rare, mais sa quantité est presque toujours si faible que sa séparation d'avec le fer est sans intérêt pratique. Cependant si un essai préliminaire où la coloration verte très intense de la masse fondue ont montré la présence d'une quantité un peu importante de manganèse, il faut en tenir compte lors de la précipitation de l'alumine et du fer. La méthode la plus simple est celle dite à l'acétate [1] : la solution neutralisée

[1] Rose-Finkener, *Quant. Analyse*, p. 101 ; Frésenius, *Analyse quantitative*, 6e édit. française, trad. par L. Gautier, p. 502.

est additionnée d'acétate de soude ou d'ammoniaque et mise à bouillir pendant longtemps. Le fer et l'alumine se précipitent à l'état d'acétates basiques, tandis que l'oxyde de manganèse reste en dissolution. Le précipité est redissous dans l'acide chlorhydrique et la solution est traitée comme il a été dit pour le dosage de l'alumine. Dans la liqueur filtrée, on précipite le manganèse à l'état de peroxyde, à l'aide de l'eau de brome ou de l'eau oxygénée.

Chaux. — La liqueur séparée du précipité de fer et d'alumine est évaporée à un faible volume, puis précipitée à chaud par l'oxalate d'ammonium. On filtre après quelques heures de repos et on pèse le précipité après une forte calcination à l'état de chaux CaO. La calcination doit être continuée jusqu'à poids constant.

Magnésie. — La liqueur séparée de l'oxalate de calcium est additionnée d'ammoniaque, après avoir été réduite du tiers de son volume, puis la magnésie est précipitée par le phosphate de soude à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Au bout de 48 heures de repos, ce précipité est filtré, lavé à l'eau ammoniaciale (1 : 3), fortement calciné dans un creuset de porcelaine et pesé comme $Mg^2P^2O^7$. (Pour des indications plus détaillées, voir à l'analyse de la chaux, p. 5.)

Alcalis. — Pour le dosage des alcalis, il est bon d'employer une plus grande quantité d'argile, 5 gr. environ. L'argile est humectée avec 10 cm³ d'acide chlorhydrique dans une capsule en platine assez grande, additionnée ensuite de 20 cm³ d'acide fluorhydrique pur et bien mélangée. Lorsque le mélange a été abandonné pendant 6 heures au moins à la température ordinaire, on ajoute 4 cm³ d'acide sulfurique concentré et on chauffe la capsule avec précaution pour éviter les projections. On prolonge le chauffage jusqu'à évaporation complète de tout l'acide sulfurique et jusqu'à dessiccation du résidu. Le résidu refroidi est humecté d'ammoniaque, puis bien mélangé ; on ajoute alors 10 cm³ d'acide chlorhydrique et on dilue la solution tout en la chauffant. Après une nouvelle addition d'un gramme d'acide oxalique cristallisé et de 20 cm³ d'ammoniaque, on chauffe le tout à une douce ébullition. Ce procédé produit la volatilisation de la silice et la précipitation de l'alumine, de l'oxyde de fer et de la chaux, si bien que la solution ne renferme plus que la magnésie et les alcalis. Pour éviter la filtration et le lavage du résidu, on fait passer tout le contenu de la capsule dans un ballon d'un litre muni d'un robinet à sa partie inférieure (voir p. 27, fig. 8). Après ajustage au trait et bonne agitation, on attend que le précipité se soit complètement déposé, puis on filtre 500 cm³ de solution claire dans un ballon de 500 cm³. Ces 500 cm³ sont évaporés au bain-marie, le résidu est séché tout en remuant, puis chauffé au rouge faible pour chasser les sels ammoniacaux. Les sels fixes sont dissous dans 20 cm³ d'eau environ, la solution est concentrée à 5 cm³, puis on ajoute 1 gr. d'oxyde de mercure en suspension dans l'eau, et on évapore à sec, ce qui provoque la séparation de la magnésie. L'oxyde de mercure est ensuite chassé par calcination, le résidu est repris par un peu d'eau et la solution est filtrée sur un petit filtre dans une petite

capsule en platine tarée. Après évaporation de l'eau et une légère calcination, on obtient les alcalis à l'état de sulfates ; on calcule le poids d'alcalis correspondant.

La potasse prédomine dans la plupart des argiles, tandis que la soude n'y existe qu'en très faible quantité. Dans la plupart des cas, on se contente, par suite, surtout lorsque la proportion des alcalis est faible, d'exprimer le tout sous forme de potasse. Pour les analyses très exactes ou lorsque la quantité des alcalis est grande, la séparation de la soude et de la potasse ne peut être négligée. Dans ce but, on dissout les sulfates alcalins dans l'acide chlorhydrique étendu et on ajoute une quantité de chlorure de platine suffisante pour transformer la totalité des alcalis en sels doubles. Le mélange est évaporé presque à sec dans une capsule de porcelaine, ce qui provoque la séparation du chlorure double de platine et de potassium. Le résidu épaissi est repris par un mélange de trois parties d'alcool et d'une partie d'éther, qui dissout le sel de sodium mais non celui de potassium. Le précipité est alors filtré, lavé avec le mélange éther-alcool et faiblement calciné dans un creuset de Rose traversé par un courant d'hydrogène. Il y a réduction et séparation de platine métallique ; on dissout le chlorure de potassium par l'eau, puis on pèse le platine métallique après calcination. On calcule le poids du sulfate de potassium correspondant à celui du platine et, par soustraction du premier résultat, on obtient les quantités respectives de potasse et de soude.

Cette méthode a été récemment modifiée comme il suit : On dissout le chlorure double de platine et de potassium dans un peu d'eau chaude, puis on l'évapore à sec au bain-marie dans une capsule de platine tarée, après addition de quelques gouttes d'acide formique. Le platine se sépare à l'état métallique et adhère si fortement à la capsule que le lavage des sels restants est très facile. En procédant ainsi, on évite la calcination dans le courant d'hydrogène, ainsi que la précipitation préalable de l'acide sulfurique, car le lavage du platine métallique ne présente aucune difficulté. Il n'est même pas nécessaire d'évaporer une seule fois complètement à sec. La séparation du platine est terminée dès que le liquide ne présente plus la moindre trace de coloration jaune. Le lavage s'effectue encore plus facilement et plus commodément que lorsqu'on évapore complètement à sec.

Si la quantité d'alcalis est très considérable, il est convenable de précipiter l'acide sulfurique par le chlorure de baryum ajouté en excès aussi faible que possible, avant de séparer la potasse de la soude.

Perte à la calcination. — La détermination de la perte à la calcination permet de s'assurer de l'exactitude de l'analyse complète. Pour une analyse d'argile bien conduite, la somme des déterminations doit être un peu supérieure à 100, mais très peu. La perte à la calcination n'est généralement causée que par l'eau chimiquement combinée. Parfois aussi les matières organiques ou charbonneuses et, pour certaines argiles, l'acide carbonique contribuent à l'accroître.

Acide carbonique. — Si [l'effervescence de l'argile sous l'action de l'acide chlorhydrique a montré la présence de carbonate de chaux ou de magnésie, il est nécessaire de doser l'acide carbonique comme il a été décrit pages 8 et 14, au sujet de la chaux. On se sert de préférence des appareils de Baur ou de Dietrich-Frühling, bien que les résultats fournis par l'appareil de Geissler ou le tube à potasse de Liebig soient plus exacts.

Sels solubles. — Comme sels solubles, les argiles ne renferment presque jamais que des sulfates ; les chlorures sont très rares. Ces sels solubles sont nuisibles en ce sens qu'ils cristallisent sur les murs construits en briques et forment des efflorescences, que l'on désigne généralement mais à tort sous le nom de salpêtre. De très petites quantités de sels (0,01 p. 100) suffisent pour produire ces efflorescences. Pour transformer les sels solubles en sels insolubles, on ajoute un sel de baryte à l'argile pendant le travail, ordinairement du carbonate de baryum. Par suite, le dosage des sels solubles n'a généralement pour but que de déterminer la quantité d'acide sulfurique dissoute lors du traitement de l'argile par l'eau, afin de pouvoir calculer la proportion de baryte à ajouter. La méthode abrégée suivante a fourni de bons résultats dans ce cas :

On agite avec de l'eau pendant longtemps et à chaud 186 gr. d'argile séchée et pul-vérisée. La masse est introduite dans un ballon d'un litre, ajustée au trait et abandonnée au repos jusqu'à ce que la majeure partie de l'argile se soit déposée. On se sert aussi avec avantage dans ce cas du ballon à robinet représenté par la figure 8 (p. 27). Il n'est pas nécessaire d'attendre que le liquide surnageant soit parfaitement clair, ni de le filtrer. On prélève ensuite exactement 500 cm³ par le robinet du ballon. Cette quantité correspond exactement à 100 gr. d'argile employée ; si l'on tient compte du volume occupé par l'argile et qu'on suppose sa densité égale à 2,6. Les 500 cm³ sont additionnés d'acide chlorhydrique, concentrés à un faible volume par ébullition prolongée et précipités par l'ammoniaque. Le précipité se dépose bien et rapidement. Après filtration, on acidule de nouveau par l'acide chlorhydrique, puis on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum [1].

L'expérience a montré que tous les sulfates ne donnent pas lieu dans la même proportion à la formation d'efflorescences ; les dépôts de sels se composent surtout de sulfates de magnésium et de sodium, parfois aussi d'un peu de sulfate de potassium. Le sulfate de calcium donne lieu parfois à des colorations défectueuses lors de la cuisson, mais il ne produit jamais les efflorescences cristallines. Par suite, si l'on veut déterminer en toute certitude si les briques donneront ou ne donneront pas lieu à ces efflorescences, il est nécessaire de doser les sels solubles de magnésium, de sodium et de potassium. On procède alors comme il suit :

On traite par l'eau chaude 186 gr. d'argile séchée et pulvérisée, on fait passer la masse dans un ballon à robinet, puis on l'abandonne au repos.

[1] Rose Finkener, *loc. cit.*, p. 456 ; Frésenius, *loc. cit.*, p. 329.

Dans ce cas, il est nécessaire d'obtenir une liqueur filtrée claire. On laisse donc reposer le liquide jusqu'à ce qu'il soit aussi clair que possible ; si cela devait durer trop longtemps, on filtrerait 500 cm^3. Si la liqueur est encore trouble, quoique filtrée, on l'évapore à sec ; on chauffe modérément le résidu, puis on le reprend par l'eau. Quand on a obtenu par ce moyen une liqueur parfaitement claire, on l'évapore à un faible volume, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique étendu pour transformer les carbonates en sulfates, puis on précipite la chaux par l'acide oxalique, après avoir ajouté 0 gr. 5 environ d'acétate d'ammonium et un peu d'acide acétique. On fait passer le tout dans un ballon de 50 cm^3, on filtre 40 cm^3 après repos, on évapore dans une petite capsule de platine et on calcine faiblement pour chasser les sels ammoniacaux. On obtient ainsi le poids total des sulfates de magnésium, de potassium et de sodium correspondant à 80 gr. d'argile. Si l'on veut séparer les différentes bases les unes des autres, on commence par doser la potasse comme il a été décrit p. 96. On dose la magnésie dans la liqueur filtrée et on calcule la soude par différence.

Analyse rationnelle.— Dans beaucoup de cas et notamment pour la composition des pâtes pour porcelaine et pour faïence, il importe beaucoup plus de connaître la composition minérale de l'argile que sa composition chimique, c'est-à-dire les proportions respectives de substance argileuse, de quartz et de feldspath. La connaissance de ces proportions permet, en effet, de régler la composition du mélange constituant la pâte à porcelaine ou à faïence. La détermination de ces proportions n'est pas seulement nécessaire lorsqu'on veut remplacer une argile par une autre, mais encore à titre de contrôle, pour s'assurer de la constance de composition d'une argile extraite d'un même gisement. La séparation de la substance argileuse d'avec le quartz et le feldspath repose sur ce que ces derniers ne sont pas attaqués par l'acide sulfurique chaud, tandis que l'argile est dissoute.

L'analyse rationnelle s'effectue aujourd'hui comme il suit :

On pèse dans une capsule en platine 4 à 5 gr. d'argile séchée à 120°, on ajoute 50 cm^3 d'acide sulfurique concentré en agitant bien, puis on chauffe à feu nu la capsule couverte d'un verre de montre. Le chauffage est réglé de telle façon que la masse commence juste à émettre des vapeurs d'acide sulfurique ; il est prolongé dans ces conditions pendant une heure. Le procédé employé autrefois consistait à chauffer l'argile avec de l'acide sulfurique un peu dilué, jusqu'à ce qu'il se concentre et commence à fumer. Cette façon d'opérer est défectueuse, car on ne parvient pas à une décomposition complète de la matière argileuse ; il est nécessaire de chauffer pendant au moins une heure à la limite de l'évaporation. La substance argileuse est ainsi transformée en sulfate d'alumine et silice hydratée. Un chauffage plus prolongé a été reconnu inutile. On élimine ensuite la plus grande partie du sulfate d'alumine par ébullition avec de l'acide chlorhydrique et décantation. Le résidu est neutralisé par la soude caustique puis mis à bouillir avec de la lessive de soude étendue (50 à 60 gr. de soude du commerce par litre d'eau) pour dissoudre la silice hydratée. Après décan-

tation, on fait bouillir le résidu avec de l'acide chlorhydrique, en décantant après chaque traitement.

La silice amorphe ou hydratée provenant de la décomposition du silicate d'alumine est complètement dissoute par ces traitements, tandis que la silice existant à l'état de quartz et le feldspath ne sont pas attaqués. Le résidu de quartz et de feldspath restant sur le filtre est bien lavé à l'acide chlorhydrique puis calciné et pesé. Pour déterminer la quantité de feldspath, on humecte le résidu avec de l'acide sulfurique étendu, puis on l'additionne d'acide fluorhydrique ; après évaporation au bain-marie, l'acide sulfurique est chassé à une température modérée, le sulfate d'alumine est dissous par ébullition prolongée avec de l'acide chlorhydrique modérément dilué, puis l'alumine est dosée par double précipitation avec de l'ammoniaque. On calcule la proportion de feldspath contenue dans l'argile en tenant compte qu'une partie d'alumine correspond à 5,41 parties de feldspath. Le quartz s'obtient par différence.

Autant l'analyse rationnelle est importante lorsqu'il s'agit de kaolin et d'argile pure servant à la fabrication de la porcelaine et de la faïence, autant elle est peu propre à fournir un élément d'appréciation pour les argiles impures, telles que la terre à poteries ou à briques et la glaise. C'est une erreur complète et cependant fréquente de vouloir juger de la valeur d'une argile à briques d'après les résultats de l'analyse rationnelle. Cette même méthode n'est pas non plus applicable à l'essai des argiles destinées à la fabrication de produits réfractaires.

Analyse mécanique ou par lévigation. — Si on ramollit de l'argile dans un peu d'eau et qu'on ajoute une grande quantité d'eau tout en remuant, on observe que les parties les plus grossières contenues dans l'argile restent au fond, tandis que les parties les plus fines demeurent en suspension. Lorsque l'eau est abandonnée au repos, les différentes particules se déposent plus ou moins vite selon la grosseur de leurs grains et leur densité, si bien qu'on peut réaliser de cette façon une séparation des grains de grosseurs différentes. En se basant sur cette observation, on a cherché à réaliser une séparation de l'argile en substance argileuse et sable. Quel que soit le degré de perfection auquel ce procédé soit porté, il ne saurait permettre de séparer les parties adhésives (substance argileuse) des parties amaigrissantes (débris de minéraux). Si l'on transforme une substance quelconque, le quartz par exemple, en poudre extrêmement fine et qu'on la mette en suspension dans l'eau, on trouvera qu'il reste aussi longtemps en suspension que le kaolin, par exemple. Malgré cela, les particules les plus fines séparées des plus grossières ne possèdent aucun pouvoir agglomérant une fois qu'elles sont séchées.

L'analyse mécanique ne saurait donc réaliser la séparation de la substance argileuse d'avec le sable ; ce but ne peut être atteint que par l'analyse rationnelle. Malgré cela, l'analyse mécanique est d'une grande importance pour l'appréciation de la valeur d'une argile, surtout si elle doit servir à la fabrication des poteries fines. En outre, des essaic de lévigation comparatifs constituent le moyen le plus commode pour

s'assurer de l'identité de diverses couches d'un même gisement d'argile ou pour contrôler si des livraisons différentes provenant d'un même dépôt concordent ensemble. En effet, les diverses couches d'un même gisement ne diffèrent souvent que par une plus ou moins forte proportion de sable.

Si l'on ne veut qu'établir la proportion de sable grossier, on se contentera de délayer l'argile avec de l'eau et de la laver sur un tamis de dimensions appropriées. Pour l'argile à briques, on se sert avec avantage d'un tamis à 900 mailles par centimètre carré; le résidu restant sur le tamis est constitué par des grains ayant 0 mm. 2 de diamètre et plus. Le degré de finesse correspondant à la lévigation du kaolin est fourni par le tamis à 5.000 mailles. Dans la plupart des cas, il ne suffit pas de séparer le sable grossier, il faut séparer les éléments plus fins en argile, sable argileux, sable impalpable et sable fin.



Fig. 51. — Appareil simple pour l'analyse mécanique de l'argile.

Procédé de lévigation le plus simple. — On peut effectuer un essai de lévigation sans dispositif spécial, mais il ne faut pas compter obtenir des résultats d'une grande exactitude. Dans un récipient cylindrique de 10 cm. de diamètre et 20 cm. de hauteur, on introduit 200 gr. d'argile sèche grossièrement concassée, on ajoute assez d'eau pour la recouvrir, puis on la laisse se ramolir pendant quelques heures. On remplit alors le récipient jusqu'à un trait marqué auparavant et correspondant à une contenance d'un litre et demi, on agite bien la masse, puis au bout de 5 minutes de repos on décante le liquide trouble surmontant le dépôt. On se sert pour cela d'un siphon dont la petite branche est relevée à son extrémité (fig. 51). Le résidu restant dans le récipient est bien écrasé entre les doigts pour briser toutes les parties agglomérées. On remplit de nouveau jusqu'au trait, on agite, on laisse reposer cinq minutes, puis on décante de nouveau le liquide trouble à l'aide du siphon. Ce traitement est répété jusqu'à ce que l'eau ne soit plus sensiblement trouble au bout de cinq minutes de repos. Le résidu est recueilli dans une capsule de porcelaine, séché au



Fig. 52. — Appareil à lévigation de Schulze.

bain-marie, puis pesé. On le désagrège ensuite entre les doigts et on le sépare en parties plus fines et plus grosses à l'aide d'un tamis de 900 mailles au centimètre carré.

Analyse par lévigation suivant Schulze. — L'appareil à lévigation

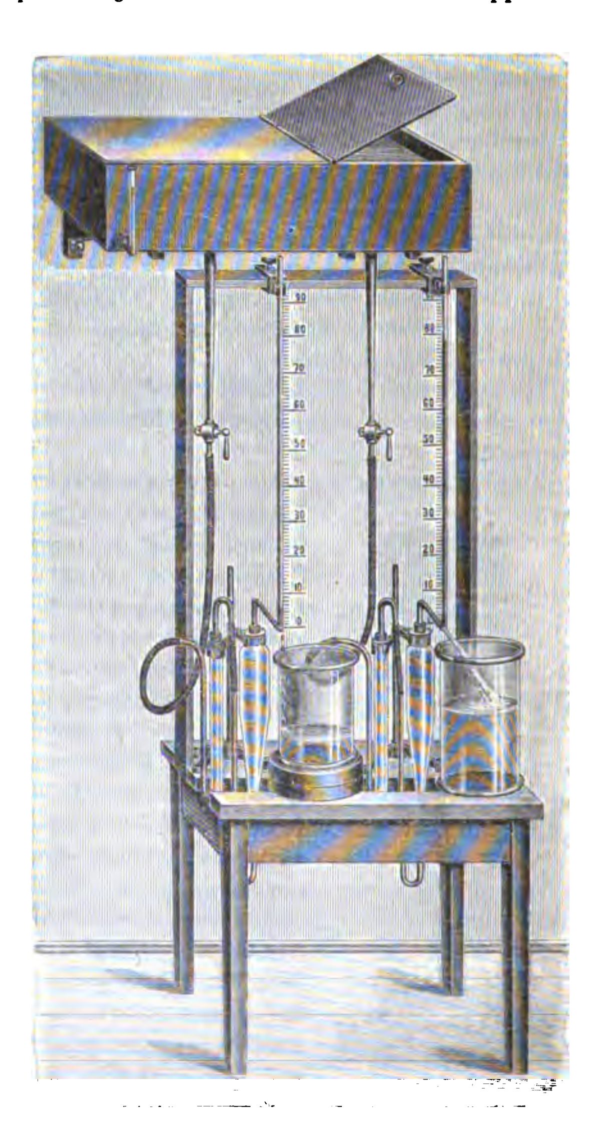


Fig. 53. — Groupe de deux appareils de Schöne.

de Schulze (fig. 52) se compose d'un verre à champagne *a* de 7 cm. d'ouverture et 20 cm. environ de hauteur, sur le bord duquel est mastiqué un anneau en laiton, muni d'un tube d'écoulement *b* un peu recourbé par en bas. Dans ce verre plonge un tube à entonnoir *B* de 40 cm. de longueur et

7 mm. de diamètre. Le tube se termine par une pointe de 1 mm. 5 de diamètre et il est maintenu par un support dans une position telle que l'écoulement s'effectue quelques millimètres au-dessus du fond du verre à champagne. Le réservoir d'eau D contient au moins 10 litres et porte un robinet *d*.

Pour effectuer un essai, on délaye 30 gr. d'argile séchée à l'air dans 100 à 150 cm³ d'eau, puis on fait bouillir le tout en agitant souvent et remplaçant l'eau évaporée. Après refroidissement, la masse est versée dans le verre *a*. Pour que l'ouverture du tube *B* ne se bouche pas, on fait couler de l'eau dans l'entonnoir pendant le remplissage. On règle l'écoulement d'eau en *d* de telle façon que l'entonnoir reste toujours à moitié plein. Les parties qui sont entraînées par le courant ayant cette vitesse coulent dans le gobelet de verre *C*. On continue le lavage jusqu'à ce que l'eau qui s'écoule en *b* soit claire. Le résidu restant dans le verre est recueilli dans une capsule en porcelaine, séché et pesé. La masse recueillie dans le gobelet de verre est abandonnée au repos pendant 6 heures au moins. L'eau claire ou faiblement trouble est ensuite retirée à l'aide d'un siphon et le dépôt est réintroduit dans le verre *a*, à l'aide d'une fiole à jet, afin de recommencer la lévigation avec un courant d'eau moins rapide. L'écoulement de l'eau en *d* est réglé de telle façon que le niveau de l'eau dans le tube à entonnoir soit supérieur de 5 ou 6 centimètres à celui de l'eau dans le verre. A l'aide de cette si faible vitesse, les particules les plus fines sont seules entraînées en *C*. Dès que l'eau s'écoule claire de *b*, on recueille la masse contenue en *a* dans une capsule en porcelaine, on la sèche et on la pèse (sable pulvérulent).

A l'aide de ce procédé, on sépare l'argile en trois parties : argile, sable argileux, sable grossier, sans que la grosseur des grains de chaque partie soit exactement définie. L'exactitude peut être suffisante pour beaucoup d'applications pratiques, elle n'est pas scientifiquement précise, car la vitesse du courant d'eau n'est pas la même dans toutes les parties du vase à lévigation. Si l'on veut obtenir des chiffres réellement exacts et comparables, on doit se servir de l'appareil suivant.



Fig. 54. — Entonnoir à lévigation de l'appareil de Schöne.

Appareil à lévigation de Schöne. — Le problème de la réalisation d'un appareil à lévigation dans lequel l'eau ait la

même vitesse en tous les points et fournissant en même temps une mesure exacte de la vitesse de ce courant d'eau a été résolu par l'appareil de Schöne. Cet appareil est lui même un perfectionnement de celui de Wahnschaffe, auquel on a ajouté un petit entonnoir à séparation, destiné à retenir les parties les plus grossières La figure 53 représente un groupe de deux appareils de Schöne réunis sur un même bâti, tandis que les figures 54 et 55 représentent les parties principales de cet appareil à une plus grande échelle.

La partie principale de l'appareil de Schöne est l'entonnoir à lévigation de forme cylindro-conique (fig. 54). Il se compose d'un récipient en verre dont la partie rupérieure *BC* doit être parfaitement cylindrique, elle se prolonge inférieurement par un cône très allongé, terminé par un tube courbé en demi cercle et relevé verticalement. Au dessus de la partie cylindrique, l'appareil se rétrécit et forme un col qui reçoit un bouchon de caoutchouc A, percé d'un trou. Ce trou livre passage au tube piézométrique (fig. 55), qui indique la vitesse du courant d'eau. Ce tube est recourbé deux fois à 45°, en *J* et en *K*; au sommet de ce dernier angle est ménagée une ouverture d'écoulement ayant 1 mm. 5 de diamètre. La vitesse de l'eau dans la partie cylindrique de l'entonnoir, qui est celle où la lévigation s'effectue réellement, est indiquée par la hauteur de la colonne d'eau dans le tube piézométrique. Un courant d'eau de vitesse déterminée correspond à une grosseur de grain parfaitement déterminée de la masse lévigée. Pour pouvoir atteindre de plus grandes vitesses, l'entonnoir principal est précédé d'un autre dont le diamètre de la partie cylindrique n'est que la moitié de celle du précédent, si bien que la vitesse de l'eau qui le parcourt est deux fois aussi grande que dans l'entonnoir principal.

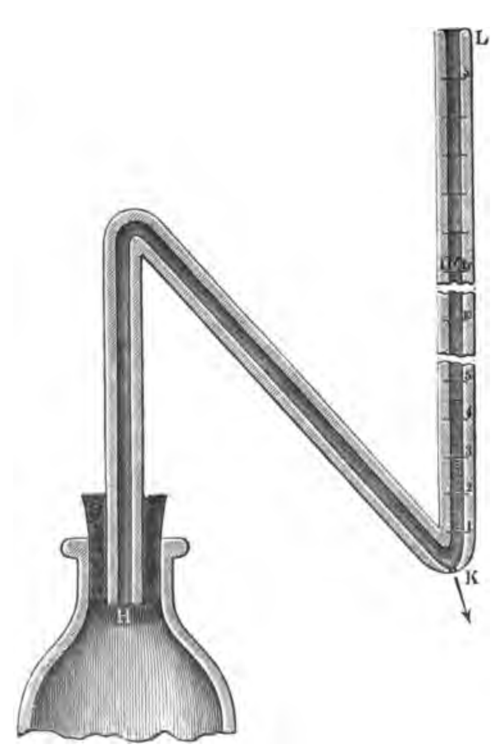


Fig. 55. — Tube piézométrique.

Pour effectuer un essai de lévigation, on emploie 40 gr. d'argile séchée à l'air et passée au tamis de 900 mailles. L'échantillon pesé dans une capsule de porcelaine est recouvert d'eau additionnée d'un cm³ environ de

lessive de soude, ce qui produit une plus facile désagrégation des particules d'argile. On fait ensuite bouillir le tout en agitant continuellement avec une baguette de verre, jusqu'à ce que les particules argileuses soient complètement désagrégées. La masse étant ainsi préparée pour la lévigation, on lave les bords de la capsule avec une fiole à jet, on laisse complètement refroidir, puis on décante le liquide qui surnage dans le grand entonnoir, sans entraîner le précipité, et le résidu granuleux dans le petit entonnoir.

Le tube piézométrique étant fixé sur le grand entonnoir et le col du petit entonnoir étant relié au tube vertical de l'autre, comme l'indique la figure, on ouvre avec précaution le robinet d'écoulement. L'eau venant du réservoir supérieur traverse d'abord le petit entonnoir et entraîne dans l'autre les grains fins. En montant de nouveau dans le grand entonnoir, elle entraîne avec elle les particules les plus fines, pénètre dans le tube piézométrique et s'échappe en K. En même temps, il reste au dessus du point K une colonne d'eau plus ou mois haute suivant la rapidité du mouvement de l'eau. On règle l'écoulement de telle façon que le niveau dans le tube piézométrique corresponde à une vitesse de lévigation de 0 mm. 2 par seconde et on continue le lavage à cette vitesse, jusqu'à ce que l'eau qui s'écoule soit parfaitement claire. Il faut assez longtemps pour arriver à ce résultat, mais ceci ne présente aucun inconvénient, car l'appareil peut être abandonné pendant longtemps à lui-même, en ayant seulement soin de maintenir l'eau du réservoir toujours à peu près à la même hauteur. Ce n'est que lorsque le liquide s'écoule parfaitement clair qu'on augmente la vitesse en ouvrant davantage le robinet et qu'on recueille le liquide dans un nouveau récipient.

Si l'on convient de la vitesse du courant d'eau avec laquelle sont effectuées les diverses séparations, il est très facile à l'aide de l'appareil de Schöne d'effectuer toujours les analyses par lévigation dans les mêmes conditions.

Pour la lévigation de l'argile dans l'appareil de Schöne, on admet actuellement les limites suivantes :

1° Les parties qui sont entraînées par un courant d'une vitesse de 0 mm. 2 à la seconde sont désignées sous le nom d'argile ; la grosseur maxima des grains doit être de 0 mm. 01.

2° Les parties entraînées par une vitesse de courant de 0 mm. 7 par seconde sont désignées sous le nom de sable argileux. La grosseur des grains ne doit pas dépasser 0 mm. 025.

3° Les parties entraînées par un courant de 1 mm. 5 à la seconde sont désignées sous le nom de sable pulvérulent. Les grains peuvent avoir jusqu'à 0 mm. 04.

4° Ce qui reste dans l'entonnoir à lévigation est désigné sous le nom de sable fin ; son diamètre varie entre 0,04 et 0,2 mm.

Par lavage avec une vitesse de 2 mm. ou 2 mm. 5 à la seconde, on peut encore séparer le sable fin en trois parties de grosseurs différentes. L'une d'elles est ce qui est entraîné à cette vitesse, l'autre ce qui reste dans le grand entonnoir et la troisième enfin ce qui reste dans le petit entonnoir.

Cette dernière est formée par les grains qui ne peuvent être entraînés par une vitesse de 4 ou 5 mm. D'après SCHÖNE, pour entraîner tous les grains de grosseur inférieure à 0 mm. 1, il faut obtenir une vitesse de 7 mm. par seconde. On ne peut y parvenir qu'en employant un tube piézométrique un peu plus large, muni d'une ouverture plus grande. A l'aide d'un tube piézométrique de 5 mm. de diamètre portant une ouverture d'écoulement de 3 mm. 5 environ, WAHNSCHAFFE a pu augmenter la vitesse dans le petit entonnoir jusqu'à 25 mm., ce qui permet de classer par lévigation les grains dont la grosseur est comprise entre 0 mm. 2 et 0 mm. 1.

5° Sous le nom de sable grossier, on désigne ce qui reste au lavage sur le tamis de 900 mailles. Grosseur 0 mm. 2 et au dessus.

La hauteur de la colonne d'eau dans le piézomètre correspondant à une vitesse de lévigation déterminée n'est pas exactement la même dans tous les appareils, car il n'est pas possible de donner toujours la même dimension et la même forme à la petite ouverture d'écoulement K. La section de la partie cylindrique de l'entonnoir à lévigation n'est pas non plus toujours la même. Avant de se servir d'un appareil, il est donc nécessaire de déterminer une fois pour toutes quelles hauteurs d'eau correspondent à des vitesses déterminées. On procède pour cela de la façon suivante :

Pour déterminer la section exacte de la partie cylindrique de l'entonnoir à lévigation, on colle deux bandes de papier horizontalement, à une distance exactement connue, 10 cm., par exemple, sur la partie cylindrique. On verse alors de l'eau dans l'entonnoir jusqu'à ce que le ménisque inférieur du liquide coïncide avec le bord supérieur de la bande de papier la plus haute. On ferme alors le robinet, puis avec une pipette on enlève de l'eau jusqu'au bord supérieur de la seconde bande de papier et on recueille cette eau dans un récipient exactement gradué. Si l'on veut effectuer cette opération avant que l'appareil ne soit complètement monté, on remplit entièrement l'entonnoir avec de l'eau, on ferme le tube étroit avec un bouchon sans laisser aucune bulle d'air au dessous, puis on enlève l'excès d'eau contenu dans l'entonnoir à l'aide d'une pipette. Connaissant le volume d'eau recueilli et la distance des bandes de papier, il est facile de calculer la section de la chambre à lévigation ; elle est généralement voisine de 20 centimètres carrés. On détermine de la même façon la section du petit entonnoir.

Le reste du calcul est basé sur la loi théorique d'écoulement des liquides, d'après laquelle pour une seule et même ouverture les quantitées écoulées sont proportionnelles à la racine carrée de la hauteur représentant la pression. Si l'on désigne par h_1 et h_2 la hauteur de la colonne d'eau existant dans le piézomètre au cours de deux essais et par m_1 et m_2 les quantités d'eau écoulées en un même laps de temps, on a théoriquement :

$$\sqrt{h_1} : \sqrt{h_2} = m_1 : m_2$$

ou

$$h_1 : h_2 = m_1^2 : m_2^2.$$

Dans le cas présent, la loi n'est pas exactement applicable ; une modification est nécessaire, par ce que le niveau de la colonne d'eau dans le

piézomètre est un peu élevé d'une part par l'attraction capillaire du tube étroit et de l'autre par la résistance de frottement opposée par la petite ouverture au passage de l'eau. Cette élévation de niveau, que nous désignerons par K, étant constante pour un même appareil, quelle que soit la pression de l'eau, mais variable d'un appareil à l'autre, il importe de la déterminer expérimentalement.

Pour trouver la hauteur d'eau correspondant à la loi d'écoulement des liquides, il faut retrancher la grandeur K de la hauteur observée. L'équation précédente devient donc :

$$h_1 - K : h_2 - K = m_1^2 : m_2^2.$$

Pour déterminer la grandeur K, deux expériences suffisent. On fait écouler exactement un litre d'eau une fois avec la plus faible pression possible, une autre fois avec la plus forte pression que l'on puisse réaliser et l'on note dans les deux cas le nombre de secondes nécessaires.

Supposons qu'on ait constaté qu'un litre d'eau s'écoule en 855 secondes sous 53 mm. 5 de pression et en 220 secondes sous 689 mm. de pression. Dans le premier cas, il s'est donc écoulé 1,17 cm³ et dans le second 4.54 cm³ par seconde. L'équation devient donc :

$$53{,}5 - K : 689 - K = 1{,}17^2 : 4{,}54^2$$

$$1{,}17^2 \times 689 - 1{,}17^2 K = 4{,}54^2 \times 53{,}5 - 4{,}54^2 K$$

$$943{,}2 - 1{,}369\ K = 1102{,}7 - 20{,}612\ K$$

$$19{,}243\ K = 159{,}5$$

$$K = 8 \text{ mm. } 3.$$

On possède alors le moyen de calculer le niveau auquel l'eau doit s'élever dans le piézomètre pour que la vitesse du courant d'eau atteigne une valeur donnée. Si la vitesse de lévigation doit atteindre, par exemple, 0 mm. 2 par seconde et que la section de la chambre à lévigation ait 21 cm² 75, il doit s'écouler $0{,}02 \times 21{,}75 = 0{,}435$ cm³ par seconde. Si nous introduisons ce chiffre, en même temps que les chiffres du premier essai dans l'équation fondamentale et si nous désignons par x la hauteur de pression cherchée, nous avons l'équation :

$$(53{,}5 - 8{,}3) : (x - 8{,}3) = 1{,}17^2 : 0{,}435^2$$

$$45{,}2 : (x - 8{,}3) = 1{,}369 : 0{,}1892$$

$$(x - 8{,}3) = \frac{45{,}2 \times 0{,}1892}{1{,}369} = 6{,}234$$

$$x = 14 \text{ mm. } 5.$$

On calcule de la même façon les hauteurs correspondant aux vitesses de 0 mm. 7, 1 mm. 5, 2 mm. et 2 mm. 5 par seconde et on inscrit les résultats sur un petit tableau fixé au support de l'appareil, de façon à les avoir toujours sous les yeux. Les vitesses de lévigation correspondantes pour le petit entonnoir s'obtiennent par un simple calcul, en tenant compte de ce que les vitesses sont inversement proportionnelles aux secti ons

Certains préfèrent déterminer par l'expérience, au lieu du calcul, les hauteurs d'eau correspondant à des vitesses déterminées. Pour cela, on commence par mesurer la section du cylindre à lévigation, en procédant comme il a été dit, puis on calcule la quantité d'eau qui doit s'écouler en

une seconde pour que la vitesse d'écoulement que l'on désire soit atteinte. On règle l'écoulement de façon que la hauteur corresponde approximativement à la vitesse désirée, puis on détermine le temps nécessaire pour l'écoulement d'un litre d'eau (ou de 100 cm^3), si la vitesse est très faible et on calcule, d'après cela, la quantité d'eau écoulée en une seconde. Si celle-ci est trop grande ou trop petite, on recommence avec une pression plus petite ou plus grande, jusqu'à ce qu'on soit arrivé à la quantité d'eau désirée.

Lorsque la vitesse de lévigation est très faible, l'eau ne s'écoule plus d'une façon continue, mais seulement goutte à goutte ; la colonne d'eau du piézomètre ne s'arrête pas à un point fixe, mais elle s'élève et s'abaisse à chaque goutte. Dans ce cas, on prend comme niveau le point le plus bas auquel la colonne s'arrête à chaque goutte.

Détermination du point de fusion. — La détermination de la fusibilité des argiles présente une difficulté en ce sens que l'argile appartient au groupe des corps qui ne possèdent pas un point de fusion déterminé, au point de vue physique proprement dit. L'expression de détermination du point de fusion n'est donc pas rigoureusement exacte, mais on la conserve cependant en raison de sa brièveté,

Pour les corps constitués par un mélange, l'état d'agrégation momentané n'est pas seulement une fonction de la température du moment ; il dépend également de la durée des périodes antérieures de chauffage ou de refroidissement. Les argiles possèdent d'une façon très marquée cette propriétés commune à tous les corps constitués par un mélange et leur plus ou moins grande fusibilité dépend avant tout de la quantité de corps étrangers qui y sont mélangés. Les réactions chimiques sur lesquelles repose la fusion de l'argile n'exigent pas seulement une certaine température, mais aussi un certain temps et ce temps dépend lui même de la température, en ce sens qu'une température plus élevée accélère la marche des réactions en question Par suite, la fusion d'un argile ne s'effectue nullement toujours à la même température ; elle est influencée par toute une série de circonstances accessoires, telles que la grosseur de l'échantillon, la grandeur et le mode de construction du four d'essai, la durée de l'essai, l'élévation plus ou moins rapide de la température. Toutes ces circonstances modifient le résultat final. On ne peut donc jamais dire, comme on le fait pour un métal, que la température de fusion d'une argile est de 1700°, mais on peut seulement dire : dans telles conditions expérimentales l'échantillons d'argile fond, dans le cas présent, à 1700°. Dans d'autres circonstances et notamment si le chauffage avait été prolongé pendant plus longtemps, la fusion se serait produite à une température notablement plus basse. Par suite, l'emploi de pyromètres pour déterminer la fusibilité de l'argile est complètement exclu ; tous les chiffres que l'on obtiendrait ainsi seraient sans valeur.

On a proposé aussi plusieurs méthodes pour arriver à exprimer le degré de fusibilité des argiles. Richters et Bischof additionnaient l'argile à essayer des quantités variables de silice ou d'alumine, afin de déterminer

la proportion qui est nécessaire pour amener l'argile au même degré de fusibilité qu'une argile normale. Ce procédé est complètement abandonné. BISCHOF l'a perfectionné en adoptant sept argiles types servant de point de comparaison et permettant de dire, par exemple, la fusibilité de l'argile essayée est intermédiaire entre celles des argiles types n° 3 et 4. Mais l'inconvénient qui s'oppose à l'emploi général de ces argiles types, c'est la difficulté qu'il y a de se les procurer partout en quantités convenables et d'être certain qu'elles restent toujours identiques à elles-mêmes.

Une échelle de points de comparaison pour la détermination de la fusibilité des argiles présentant le grand avantage d'être accessible à tous et parfaitement définie est fournie par les cônes de SEGER. Ce sont des mélanges minéraux qui se comportent exactement comme l'argile en ce qui concerne l'influence des circonstances accessoires et notamment du temps sur leur fusion. Ils conviennent par suite pour la détermination du point de fusion des mélanges analogues les plus divers et notamment des scories. Les cônes de SEGER ne sont pas seulement d'une grande importance pour l'industrie céramique, aussi dirons-nous ici en même temps tout ce qui les concerne, alors même que cela ne se rapporterait pas directement à la détermination de la fusibilité de l'argile.

Les cônes de SEGER sont des pyramides tronquées à base triangulaire ayant 6 centimètres de hauteur. Ils sont constitués par une série de mélanges de silicates de composition déterminée et de moins en moins fusibles. Ils servent à observer la progression de la chaleur dans les fours et les foyers, ainsi que pour déterminer la fusibilité des argiles et des autres corps constitués par des mélanges. Les mélanges servant à la confection des cônes de SEGER sont choisis de telle façon que la différence de fusibilité séparant deux cônes successifs soit toujours à peu près constante. A partir du cône n° 4, les éléments sont les mêmes que ceux des glaçures à porcelaine, c'est-à-dire le feldspath, le carbonate de chaux, le quartz et le kaolin à peu près chimiquement purs. Pour obtenir des mélanges un peu plus fusibles, SEGER ajoute de l'oxyde de fer aux mélanges les plus fusibles obtenus à l'aide des substances précédentes ; il obtient ainsi les cônes n°s 3, 2 et 1. Pour des températures plus basses, CRAEMER introduit l'acide borique, sous forme d'un verre, en quantités croissantes dans les plus fusibles des mélanges précédents ; il obtient ainsi des cônes plus fusibles qui ont été désignés par les n°s 01 à 010, pour ne pas être obligé de modifier la désignation des premiers cônes de SEGER. Enfin, pour réaliser des cônes encore plus fusibles, HECHT prépare divers mélanges de kaolin et de borosilicates de plomb et de chaux ; le plus fusible de ces mélanges, désigné par le n° 022, commence déjà à fondre au rouge sombre. Les cônes de SEGER sont fabriqués par la manufacture royale de porcelaine de Berlin et vendus par le laboratoire pour l'industrie céramique de H. SEGER et E. CRAMER [1]. Le tableau suivant indique la composition chimique (exprimée en molécules), des différents numéros des cônes de SEGER.

[1] En France, par les établissements POULENC, à Paris.

Composition chimique (en molécules) des cônes de Seger

N° des cônes de Seger	Composition chimique			N° des cônes de Seger	Composition chimique		
022	0,5 Na_2O 0,5 PbO	—	2 SiO_2 1 B_2O_3	02	0,3 K_2O 0,7 CaO	0,2 Fe_2O_3 0,3 Al_2O_3	3,90 SiO_2 0,10 B_2O_3
021	0,5 Na_2O 0,5 PbO	0,1 Al_2O_3	2,2 SiO_2 1 B_2O_3	01	0,3 K_2O 0,7 CaO	0,2 Fe_2O_3 0,3 Al_2O_3	3,95 SiO_2 0,05 B_2O_3
020	0,5 Na_2O 0,5 PbO	0,2 Al_2O_3	2,4 SiO_2 1 B_2O_3	1	0,3 K_2O 0,7 CaO	0,2 Fe_2O_3 0,3 Al_2O_3	4 SiO_2
019	0,5 Na_2O 0,5 PbO	0,3 Al_2O_3	2,6 SiO_2 1 B_2O_3	2	0,3 K_2O 0,7 CaO	0,1 Fe_2O_3 0,4 Al_2O_3	4 SiO_2
018	0,5 Na_2O 0,5 PbO	0,4 Al_2O_3	2,8 SiO_2 1 B_2O_3	3	0,3 K_2O 0,7 CaO	0,05 Fe_2O_3 0,45 Al_2O_3	4 SiO_2
017	0,5 Na_2O 0,5 PbO	0,5 Al_2O_3	3 SiO_2 1 B_2O_3	4	0,3 K_2O 0,7 CaO	0,5 Al_2O_3	4 SiO_2
016	0,5 Na_2O 0,5 PbO	0,55 Al_2O_3	3,1 SiO_2 1 B_2O_3	5	0,3 K_2O 0,7 CaO	0,5 Al_2O_3	5 SiO_2
015	0,5 Na_2O 0,5 PbO	0,6 Al_2O_3	3,2 SiO_2 1 B_2O_3	6	0,3 K_2O 0,7 CaO	0,6 Al_2O_3	5 SiO_2
014	0,5 Na_2O 0,5 PbO	0,65 Al_2O_3	3,3 SiO_2 1 B_2O_3	7	0,3 K_2O 0,7 CaO	0,7 Al_2O_3	6 SiO_2
013	0,5 Na_2O 0,5 PbO	0,7 Al_2O_3	3,4 SiO_2 1 B_2O_3	8	0,3 K_2O 0,7 CaO	0,8 Al_2O_3	7 SiO_2
012	0,5 Na_2O 0,5 PbO	0,75 Al_2O_3	3,5 SiO_2 1 B_2O_3	9	0,3 K_2O 0,7 CaO	0,9 Al_2O_3	9 SiO_2
011	0,5 Na_2O 0,5 PbO	0,8 Al_2O_3	3,6 SiO_2 1 B_2O_3	10	0,3 K_2O 0,7 CaO	1,0 Al_2O_3	10 SiO_2
010	0,3 K_2O 0,7 CaO	0,2 Fe_2O_3 0,3 Al_2O_3	3,50 SiO_2 0,50 B_2O_3	11	0,3 K_2O 0,7 CaO	1,2 Al_2O_3	12 SiO_2
09	0,3 K_2O 0,7 CaO	0,2 Fe_2O_3 0,3 Al_2O_3	3,55 SiO_2 0,45 B_2O_3	12	0,3 K_2O 0,7 CaO	1,4 Al_2O_3	14 SiO_2
08	0,3 K_2O 0,7 CaO	0,2 Fe_2O_3 0,3 Al_2O_3	3,60 SiO_2 0,40 B_2O_3	13	0,3 K_2O 0,7 CaO	1,6 Al_2O_3	16 SiO_2
07	0,3 K_2O 0,7 CaO	0,2 Fe_2O_3 0,3 Al_2O_3	3,65 SiO_2 0,35 B_2O_3	14	0,3 K_2O 0,7 CaO	1,8 Al_2O_3	18 SiO_2
06	0,3 K_2O 0,7 CaO	0,2 Fe_2O_3 0,3 Al_2O_3	3,70 SiO_2 0,30 B_2O_3	15	0,3 K_2O 0,7 CaO	2,1 Al_2O_3	21 SiO_2
05	0,3 K_2O 0,7 CaO	0,2 Fe_2O_3 0,3 Al_2O_3	3,75 SiO_2 0,25 B_2O_3	16	0,3 K_2O 0,7 CaO	2,4 Al_2O_3	24 SiO_2
04	0,3 K_2O 0,7 CaO	0,2 Fe_2O_3 0,3 Al_2O_3	3,80 SiO_2 0,20 B_2O_3	17	0,3 K_2O 0,7 CaO	2,7 Al_2O_3	27 SiO_2
03	0,3 K_2O 0,7 CaO	0,2 Fe_2O_3 0,3 Al_2O_3	3,85 SiO_2 0,15 B_2O_3	18	0,3 K_2O 0,7 CaO	3,1 Al_2O_3	31 SiO_2

Nos des cônes de Seger	Composition chimique	Nos des cônes de Seger	Composition chimique
19	0,3 K_2O 0,7 CaO } 3,5 Al_2O_3 35 $Si O_2$	30	Al_2O_3 6 $Si O_2$
20	0,3 K_2O 0,7 CaO } 3,9 Al_2O_3 39 $Si O_2$	31	Al_2O_3 5 $Si O_2$
21	0,3 K_2O 0,7 CaO } 4,4 Al_2O_3 44 $Si O_2$	32	Al_2O_3 4 $Si O_2$
22	0,3 K_2O 0,7 CaO } 4,9 Al_2O_3 49 $Si O_2$	33	Al_2O_3 3 $Si O_2$
23	0,3 K_2O 0,7 CaO } 5,4 Al_2O_3 54 $Si O_2$	34	Al_2O_3 2,5 $Si O_2$
24	0,3 K_2O 0,7 CaO } 6,0 Al_2O_3 60 $Si O_2$	35	Al_2O_3. 2 $Si O_2$
25	0,3 K_2O 0,7 CaO } 6,6 Al_2O_3 66 $Si O_2$	36	Al_2O_3 1,66 $Si O_2$
26	0,3 K_2O 0,7 CaO } 7,2 Al_2O_3 72 $Si O_2$	37	Al_2O_3 1,33 $Si O_2$
27	0,3 K_2O 0,7 CaO } 20 Al_2O_3 200 $Si O_2$	38	Al_2O_3 1 $Si O_2$
28	Al_2O_3 10 $Si O_2$	39	Al_2O_3 0,66 $Si O_2$
29	Al_2O_3 8 $Si O_2$		

La nature des cônes de Seger et leur destination stipulent d'elles-mêmes qu'il n'est pas possible de leur assigner un point de fusion déterminé en degrés centigrades. C'est par suite une erreur complète de vouloir traduire en degrés centigrades les résultats fournis par les cônes de Seger, bien que cela se rencontre parfois, même dans des travaux scientifiques. Cependant, pour donner une idée approximative de la température de fusion des différents cônes de Seger, nous rapporterons les résultats suivants :

Dans une série d'essais faits avec un four dans lequel l'élévation de température était relativement rapide, on a constaté que le cône n° 022 fondait à 590°, le n° 010 à 950°, le n° 1 à 1.150°, le n° 10 à 1.330°, en même temps qu'un cône en feldspath potassique pur et le n° 36 en même temps qu'un échantillon de platine pur. Le point de fusion du platine a été récemment déterminé par l'Institut impérial de physique et trouvé égal à 1.710°. Lorsque le chauffage est très soutenu, les cônes de Seger, aussi bien que les argiles fondent à des températures sensiblement plus basses.

La plus grande partie des cônes de Seger est destinée aux usages

industriels ; pour l'essai de la fusibilité des argiles réfractaires, les plus hauts numéros, à partir du n° 26, sont les seuls convenables. L'expression de réfractaire, appliquée aux argiles, se dérobe à une définition précise, car aucune argile n'est complètement réfractaire, c'est-à-dire absolument infusible. La limite inférieure qui sépare les argiles réfractaires des autres est absolument arbitraire. Une argile qui peut être considérée comme réfractaire pour un but déterminé peut parfaitement être désignée comme facilement fusible pour une autre application. En général, il est d'usage de ne plus qualifier de réfractaires les argiles dont la fusibilité est plus grande que celle du cône n° 26. Il est évident que lorsqu'on exige une grande infusibilité toutes les argiles dont le point de fusion n'est pas très éloigné de cette limite ne peuvent plus être considérées comme réfractaires. Le point de fusion des argiles les plus pures qu'on trouve dans la nature ou du schiste argileux est à peu près égal à celui du cône n° 36. Les briques de bauxite et de magnésite sont souvent encore plus résistantes.



Fig. 56. — Moule pour la confection des cônes d'argile.

Pour déterminer à quel cône de Seger correspond une argile donnée, au point de vue de la fusibilité, c'est-à-dire pour obtenir une expression numérique de la fusibilité d'une argile, on procède de la façon suivante :

A l'aide de l'argile à essayer, on commence par préparer de petites pyramides triangulaires (cônes) ayant environ 1 cm. d'arête à la base et 2 cm. de hauteur. Pour cela, on prépare une masse plastique en ajoutant de l'eau à l'argile, puis on la presse dans le moule représenté par la figure 56, que l'on a eu soin de graisser légèrement. Le moule rempli est appuyé par sa grande face ouverte sur une plaque de plâtre ou sur une planche recouverte d'une feuille de papier buvard, puis, à l'aide d'un couteau, on appuie contre la petite face ouverte afin de refouler autant que possible la masse dans le moule. On coupe ensuite nettement l'argile qui dépasse et on sort le cône du moule. Le moule doit être légèrement huilé chaque fois qu'on s'en est servi.

Si l'argile employée n'est pas exempte de matières organiques, les cônes doivent être chauffés longtemps au rouge faible, après leur dessiccation, pour brûler tout le charbon ou le bitume. Il est bon de préparer les cônes à l'aide d'un mélange d'argile cuite et d'argile crue ; on évite ainsi le gonflement qui se manifeste souvent avant la fusion. La fusibilité n'est pas influencée par la cuisson préalable. Si on a du quartz à essayer, on en casse de petits fragments ayant à peu près la grandeur et la forme des cônes de Seger.

Pour l'essai des argiles, on se sert généralement de cônes d'essais ayant les dimensions qui viennent d'être indiquées et de cônes de Seger de même grandeur. Ce n'est que lorsqu'il s'agit d'essais très précis qu'on se sert de préférence de cônes d'essais de 6 cm. de hauteur, correspondant

aux grands cônes de SEGER ; ceci s'applique également à l'essai des briques de chamotte confectionnées, dans lesquelles on découpe à la scie des prismes de 6 cm. de hauteur. Dans ce cas, on emploie des creusets un peu plus grands (6 cm. 5 de diamètre et 8 cm. de hauteur) et un four de plus grand modèle.

Les cônes d'essai sont exposés à une haute température dans un creuset en terre très réfractaire, riche en alumine, en se servant de cônes de SEGER pour apprécier l'action de la chaleur. Le chauffage s'effectue dans un four de DEVILLE ouvert à la partie supérieure.

Ce four se compose d'un cylindre creux *a* en masse réfractaire, supporté par une forte plaque de tôle *c*. Cette plaque est percée en son centre d'une ouverture de 3 cm. de diamètre, autour de laquelle sont régulièrement réparties plusieurs rangées de petits trous de 6 mm. Le cylindre



Fig. 57. — Four de Deville.



Fig. 58. — Soufflerie à pédale.

réfractaire a 35 cm. de hauteur ; il est entouré d'une enveloppe en tôle qui le dépasse, à sa partie inférieure, de 8 cm. et qui repose sur un plateau de fer muni de trois pieds. L'enveloppe porte latéralement une tubulure de 2 cm. 5 de diamètre, qui permet de la relier à une soufflerie de 50 cm. de diamètre (fig. 58). Le rebord saillant du plateau en fer est luté avec une argile très sableuse, ne prenant pas de retrait par dessiccation, afin d'éviter que l'air sous pression envoyé dans l'espace *e* ne s'échappe. La chambre à combustion *s* est légèrement conique ; elle a 9 cm. de diamètre à la base et 11 cm. au sommet. Le revêtement réfractaire du four, épais d'environ 6 cm., est constitué sur une hauteur d'environ 18 cm. à partir du bas, par des anneaux cylindriques en magnésite comprimée. La partie supérieure du revêtement est constituée par un mélange de 90 parties de magnésite cuite à mort et de 10 parties de

kaolin. Un tel revêtement est extraordinairement résistant et durable. Pour fabriquer les creusets d'essais, on se sert d'une chamotte fortement cuite, formée par un mélange de parties égales d'alumine et de kaolin de la meilleure qualité. Cette chamotte est broyée puis mélangée avec une quantité de kaolin suffisante pour permettre de la mouler. L'infusibilité des creusets de ce genre est si grande qu'il est possible de fondre complètement le cône n° 36 avant que le creuset ne montre un indice de fusion. Pour les fromages de creusets, on peut se servir par raison d'économie de chamottes ne fondant pas plus facilement que le cône n° 35.

Pour effectuer un essai, on relie le four à la soufflerie, on lute le bord relevé du plateau supportant le four avec de l'argile contenant beaucoup de sable, puis on prépare le creuset avec les cônes d'essai. Le creuset a 50 mm. de hauteur, 45 mm. de diamètre extérieur et une épaisseur de parois de 5 mm. Le couvercle a également 5 mm. d'épaisseur et le fromage 45 mm. de diamètre et 50 mm. de hauteur. On commence par introduire dans le creuset une couche de 7 mm. d'épaisseur d'un mélange finement tamisé de kaolin lavé et d'alumine, que l'on tasse fortement. Sur cette couche, on dispose en cercle et alternativement les cônes d'essai et les cônes de SEGER ; on leur donne la stabilité nécessaire par une légère pression. Il faut veiller à ce que tous les cônes soient également distants de la paroi du creuset. A l'aide d'une longue pince en fer, on place le fromage sur le grand trou de la plaque de base, on pose dessus le creuset couvert, puis on commence à chauffer. Pour allumer le four, on allume 30 gr. environ de papier froissé en boule et on le jette dans le four, en même temps que l'on fait marcher doucement la soufflerie, à raison de 25 coups de pédale par minute environ ; sur le papier on met 200 gr. environ de charbon de bois en morceaux gros comme des noix. Les cendres blanches du papier ne tardent pas à être entraînées hors du four par le courant d'air. Quand le charbon de bois est bien allumé, on introduit dans le foyer une quantité pesée de charbon de cornue concassé ; ce combustible est le meilleur à cause de sa faible teneur en cendres et de sa grande densité. Il doit être concassé en morceaux gros comme des noix, de façon qu'il y ait de 500 à 600 fragments au kilogramme. La marche de la soufflerie est peu à peu accélérée jusqu'à 50 coups par minute, vitesse que l'on continue jusqu'à ce que le creuset soit de nouveau nettement visible. On commence généralement avec 900 gr. de charbon de cornue, ce qui permet ordinairement de fondre le cône n° 26 ; pour obtenir une température plus élevée, la quantité de combustible est augmentée de 25 gr. à chaque essai. Si l'on veut faire un nouvel essai avec le four encore chaud, on enlève le creuset et le fromage à l'aide de la longue pince, puis on se débarrasse du reste de charbon en ignition soit en le brûlant complètement, soit en le faisant tomber dans la partie inférieure du four par la grande ouverture percée dans le fond. On place aussitôt un nouveau fromage et un nouveau creuset, on verse par dessus 200 gr. de charbon de bois en petits morceaux, puis la quantité pesée de combustible, en tenant compte de ce

qu'il faut 200 à 300 gr. de moins de charbon de cornue lorsque le four est chaud.

Lorsque le creuset est refroidi, on commence par l'examiner extérieurement pour s'assurer que toutes ses parties ont été également chauffées. Si la coloration et les traces de fusion indiquent qu'un côté a été chauffé plus fortement que l'autre, l'essai est à rejeter et à recommencer avec un nouveau creuset, en ayant soin de le placer exactement au centre et de répartir le combustible tout autour. Lorsqu'on s'est convaincu que le creuset a été également chauffé de tous côtés, on le casse avec précaution. Pour apprécier les résultats, on ne doit se baser que sur la fusion réelle des cônes. Si l'on voulait assigner une place à l'argile dans la série de cônes, en se basant sur les indices de fusion qui se manifestent avant la fusion complète, on serait conduit à des conclusions fausses.

On ne doit jamais porter un jugement sur la valeur réfractaire d'une

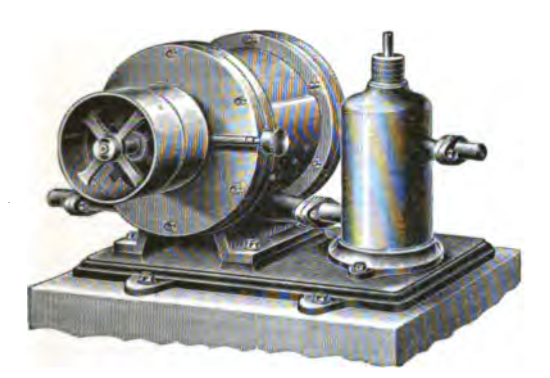


Fig. 59. — Ventilateur mécanique.

argile en se basant sur un seul essai, mais seulement lorsque plusieurs essais ont fourni des résultats concordants.

Lorsqu'on a souvent à faire des essais de fusion et qu'on dispose d'une force motrice, il est tout indiqué de remplacer la soufflerie à pédale par une soufflerie mécanique. La figure 59 représente un ventilateur de 150 mm. de diamètre ; les poulies fixe et folle ont 145 mm. de diamètre et 50 mm. de largeur, le nombre de tours par minute est de 250. Dans ce cas, il est nécessaire de remplacer le trépied du four Deville par un réservoir d'air, comme l'indique la figure 60. Il est bon de disposer latéralement un manomètre permettant de connaître la pression de l'air et de la maintenir constante. Ce manomètre se compose d'un simple tube en U rempli d'eau colorée. La pression la plus convenable est celle qui correspond à une colonne d'eau de 5 à 7 cm. de hauteur.

Les données décisives sur la valeur réfractaire d'une argile sont toujours celles que fournit l'essai direct, tandis que les indications tirées de la richesse en alumine, de la quantité de fondant, etc., n'ont qu'une valeur relative. Cependant, l'analyse est d'une grande importance pour

le fabricant de produits réfractaires qui veut se faire une opinion éclairée sur la valeur, les propriétés et le champ d'applications d'une argile donnée.

Essai du ramollissement à la chaleur. — Pour les argiles réfractaires, il n'est pas seulement important de connaître le point de fusion, mais aussi la manière dont se comporte l'argile à une température notablement inférieure à celle à laquelle les briques réfractaires seront exposées pendant l'usage. Dans la plupart des cas, on tient à ce que l'argile devienne aussi compacte que possible par la cuisson. Ce n'est que lorsque les briques sont soumises à de brusques variations de température qu'on préfère au contraire les argiles qui restent fortement poreuses après cuisson, car elles ont moins de tendance à se fendre que les briques compactes. Un essai particulier de l'argile dans ce sens n'est pas nécessaire, le simple aspect des briques fournissant sur ce point une indication suffisante. Par contre, il faut diriger spécialement son attention sur une particularité des argiles réfractaires qui est souvent insuffisamment observée. Certaines argiles même très réfractaires, ont l'inconvénient de se ramollir à une température même très inférieure à leur point de fusion. Cette tendance au ramollissement n'apparaît parfois qu'à la première cuisson et disparait lorsque les briques ont été chauffées à plusieurs reprises ou à une température élevée pendant longtemps, tandis que dans d'autres cas elle est permanente. Cramer a indiqué un procédé d'essai permettant d'exprimer numériquement la tendance des argiles au ramollissement et par suite de comparer plusieurs argiles sous ce rapport. Comme point de repère, on utilise la courbure prise par des baguettes d'argile exposées dans un four à porcelaine, à la température de cuisson de la porcelaine dure (cônes de Seger n°s 16 à 17). Pour obtenir des éprouvettes d'essai d'une structure aussi régulière que possible comme compacité, on les prépare à l'aide d'une petite presse à piston, mue à la main : ces éprouvettes ont 25 cm. de longueur et 1 cm. sur 2 cm. de section. On les cuit ensuite dans une position horizontale, sur une plaque parfaitement plane, dans un four à porcelaine, à la température de fusion du cône de Seger n° 16 ou 17. Cette cuisson est répétée de une à cinq fois, puis une série de baguettes cuites le même nombre de fois sont placées sur l'arête supérieure de deux prismes fixés sur une plaque de chamotte (fig. 61). La distance entre les deux arêtes est de 23 cm., de telle façon que les

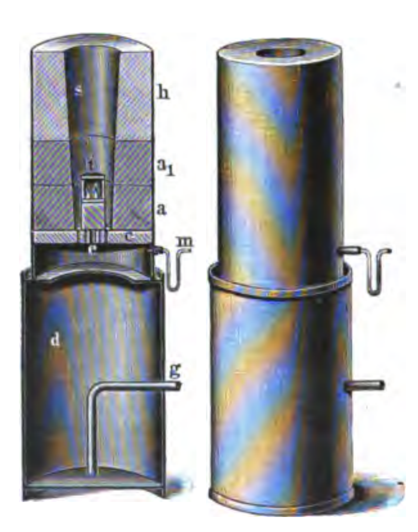


Fig. 60. — Four de Deville avec réservoir d'air.

baguettes doivent se soutenir d'elles-mêmes sur cette longueur. L'ensemble est de nouveau soumis à la température d'un four à porcelaine, ce qui a pour effet d'amener une courbure plus ou moins prononcée des baguettes. La mesure du ramollissement est donnée par la longueur de la perpendiculaire abaissée du milieu de la corde sur l'arc formé par l'éprouvette. Plusieurs cuissons répétées produisent généralement un accroissement de la rigidité, mais cette règle n'est pas sans exceptions.

Il ressort de nombreux essais que beaucoup d'argiles devenant compactes par une faible cuisson, celles qui n'absorbent plus d'eau une fois qu'elles ont été cuites aux cônes n° 1 à 3, par exemple, n'éprouvent pas de déformation plus grande que celles qui ne deviennent pas compactes par la cuisson ou qui ne le deviennent qu'à une température élevée. Il ne semble donc pas exister pour l'argile de relation directe entre le ramollissement et la propriété de devenir compacte par la cuisson.

Essai de la plasticité et du pouvoir agglomérant. — Différents procédés ont été proposés pour l'essai de la plasticité, qui doivent permettre d'exprimer numériquement celle-ci, mais aucun d'eux ne donne satisfaction. On en est donc réduit à faire un essai approximatif, dont le résultat ne peut être indiqué par des chiffres. On commence par gâcher l'argile avec une quantité d'eau juste suffisante pour que la masse ne colle pas aux mains. A l'aide des différentes argiles à comparer, on façonne ensuite des boules de même grosseur et on détermine jusqu'à quel point ces boules peuvent être aplaties sans qu'il se forme de fente sur leur périphérie. On peut encore façonner la masse en cylindres de même grosseur, que l'on courbe en anneau aussi petit qu'il est possible de le faire sans qu'il se forme de fentes. L'argile la plus plastique est celle qui permet d'obtenir les anneaux du plus petit diamètre.

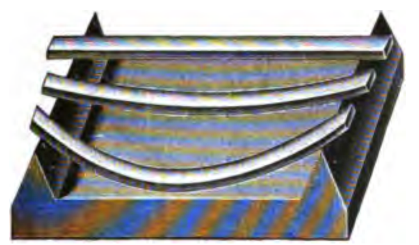


Fig. 61. — Dispositif pour l'essai de ramollissement à la chaleur.

Le meilleur moyen pour déterminer le pouvoir agglomérant est celui qui consiste à mesurer la résistance à la traction d'éprouvettes confectionnées avec l'argile à essayer, comme on le fait pour le ciment (p. 45). Pour préparer les éprouvettes, on n'emploie pas l'argile pure, car le fort retrait qui accompagne la dessiccation donnerait naissance à des tensions qui occasionneraient une rupture trop facile. Par suite, on amaigrit l'argile avec de la chamotte ; pour obtenir des résultats comparables, on doit employer une chamotte provenant toujours de la même argile et amenée au même état de division. On détermine d'abord le poids d'un litre de chamotte bien tassée et sa densité. A l'aide de ces deux chiffres, on calcule le volume réellement occupé par les grains de chamotte remplissant un litre et, par différence, la somme des espaces vides. Une fois qu'on a déterminé la densité de l'argile sèche, on calcule le mélange d'argile et

de chamotte de telle façon que tous les vides soient juste remplis par de l'argile. Il est bon d'amener l'argile à l'état de pâte épaisse et d'y incorporer par un malaxage les grains de chamotte préalablement humectés. Il importe d'employer la proportion d'eau convenable pour que le mélange achevé n'adhère plus aux mains. La pâte est façonnée en petites boules que l'on presse dans le moule en forme de ∞ (fig. 22, p. 44) légèrement huilé, puis on lisse la surface avec un couteau mouillé. L'opération exige un certain soin et une certaine habitude pour que l'éprouvette obtenue soit bien homogène. Il est bon de commencer par modeler une masse de 2 cm. de largeur, 3 cm. de hauteur et 7 cm. 5 de longueur, que l'on place au milieu du moule, puis que l'on répartit régulièrement et que l'on presse à l'aide du doigt. Lorsque la surface est suffisamment

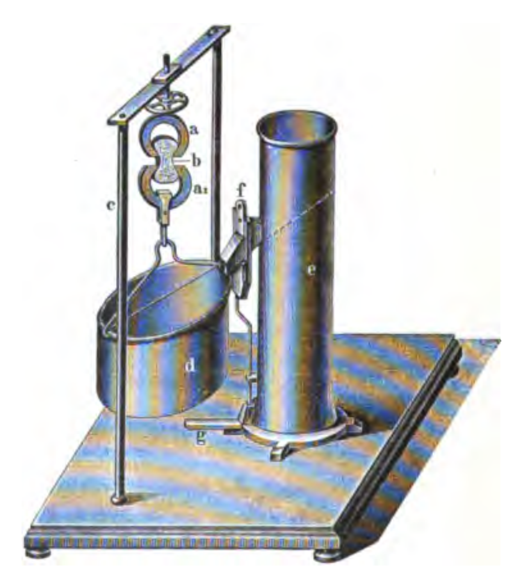


Fig. 62. — Appareil pour l'essai du pouvoir agglomérant de l'argile.

pressée, on retourne le moule et on achève de le remplir de l'autre côté avec des boules façonnées à la main. Dès que le retrait est terminé et avant que la masse ne soit complètement sèche, on rompt l'éprouvette en forme de ∞ à l'aide d'un appareil spécial. Cet appareil est identique à celui qui sert pour l'essai des ciments, mais dépourvu du système de leviers (fig. 62). L'éprouvette à essayer *b* est prise entre les mâchoires *a* et a_1 ; cette dernière porte un seau *d*, qui reçoit la grenaille contenue dans l'appareil *e*. En soulevant le registre *f*, la grenaille s'écoule de l'appareil. Dès que la charge de rupture est atteinte, le seau tombe sur le levier *g* et interrompt automatiquement l'écoulement de la grenaille. On pèse l'ensemble du seau, de la grenaille et de la pince a_1, puis on divise le résultat par 5, l'éprouvette ayant exactement 5 cm² en son point de plus faible section.

On peut également opérer avec des mélanges renfermant, par exemple, 10 o/o d'argile en plus ou en moins de celle qui est nécessaire pour remplir les vides de la chamotte. La comparaison de la résistance de rupture de différentes argiles fournit les indications désirées sur leur pouvoir agglomérant.

Un autre procédé, destiné surtout aux argiles possédant un faible pouvoir agglomérant, a été indiqué par Bischof. Pour les argiles réfractaires, on donne la préférence, à égalité de qualités, à celles qui supportent la plus forte addition de chamotte. Pour comparer plusieurs argiles sous ce rapport, Bischof recommande le procédé suivant :

L'argile finement broyée est mélangée avec une, deux, quatre et six parties de sable. Le sable employé doit passer à travers un tamis de 225 mailles au centimètre carré et rester sur un tamis de 1.300 mailles. L'argile et le sable sont d'abord mélangés à sec, puis gâchés avec de l'eau et façonnés en petits cylindres. Après dessiccation, les cylindres sont convenablement fixés et soumis au frottement d'un pinceau monté sur un dispositif spécial. Ce dispositif, qui se fixe sur une table à l'aide d'un étrier à vis de pression, se compose d'un axe horizontal pouvant être mis en rotation par une manivelle placée à l'une de ses extrémités. Un bras perpendiculaire à l'axe porte un pinceau en poils de porc longs de 2 cm. et large d'un centimètre à son extrémité la plus fournie. Les choses étant ainsi disposées, on fait mouvoir alternativement le pinceau de haut en bas et de bas en haut en appuyant fortement l'échantillon contre le pinceau. Sur les échantillons séchés à l'air, on fait mouvoir le pinceau 25 fois dans un sens et 25 fois dans l'autre, soit en tout 50 fois. On doit pouvoir reconnaître avec netteté que des particules de l'échantillon ont été enlevées par le frottement et qu'il s'est produit une surface concave. Le pouvoir agglomérant de l'argile est d'autant plus grand qu'il faut davantage lui mélanger de sable pour arriver à ce degré d'usure.

On peut aussi opérer à la main le frottement avec le pinceau, sans aucune disposition spéciale. Mais l'incertitude est plus grande, car la force avec laquelle le pinceau est appuyé ne peut être exactement appréciée.

Essai de la manière dont l'argile se comporte pendant le moulage, la dessiccation et la cuisson. — Les méthodes d'essai décrites jusqu'ici donnent bien des indications sur les propriétés isolées de l'argile, mais elles ne permettent pas de reconnaître quels sont les produits que l'on peut avantageusement fabriquer avec une argile donnée, ni quels sont les difficultés et les inconvénients qui apparaîtront au cours de son travail. Pour pouvoir déterminer à quoi une argile peut être employée avec profit, on doit se servir d'une méthode d'essai se rapprochant le plus possible des conditions pratiques de la fabrication et permettant d'observer la manière dont se comporte l'argile pendant toute la durée de celle-ci. On peut indiquer des règles précises pour l'exécution de cet essai, mais il n'est pas possible d'en faire autant pour l'appréciation des résultats obtenus. C'est ici que l'expérience personnelle de l'expérimentateur

joue un rôle décisif. Quels que soient le soin et l'exactitude apportés aux essais, le jugement porté sur la valeur de l'argile peut être complètement erroné en l'absence d'une expérience technique suffisante.

a) *Teneur en matières granuleuses.* — Un échantillon d'argile assez important, 1 kg., par exemple, est délayé dans 2 litres d'eau chaude de façon à obtenir une bouillie claire. On opère dans une terrine de 4 à 5 litres de capacité, en évitant de briser les grains grossiers ou les fragments de minéraux. Au bout de quelques heures, on agite l'argile à plusieurs reprises avec un morceau de bois, jusqu'à ce qu'on ait obtenu une bouillie homogène, à laquelle on ajoute autant d'eau que la terrine peut en contenir. On laisse reposer 5 minutes, puis on verse la bouillie claire sur un tamis de 900 mailles au centimètre carré, en s'efforçant de retenir les impuretés les plus grossières dans la terrine. Pour activer le passage de la bouillie argileuse, on se sert d'un pinceau doux, à longs poils, de 10 mm. de diamètre, que l'on promène sur le fond du tamis. Le résidu restant sur le tamis est remis dans la terrine, additionné d'eau à nouveau et remué à l'aide du morceau de bois. On recommence cette succession de lavages à l'eau chaude, d'agitations et de tamisages jusqu'à ce que l'eau se soit plus troublée par l'argile.

b) *Nature des substances étrangères.* — La nature des substances étrangères les plus grossières peut le plus souvent se reconnaître à l'œil nu (restes de racines, de lignite, coquillages, morceaux de calcaire ou de marne, débris de minéraux, cristaux de gypse, rognons de pyrite, etc.). Lorsque cet examen ne permet pas de reconnaître indubitablement la nature des corps étrangers, on a recours à l'examen à la loupe ou à l'analyse. Il est bon de séparer du sable fin, par tamisage, les gros fragments de plus de 2 mm. de diamètre.

Il faut surtout rechercher la présence des fragments ou des grains de carbonate de calcium, immédiatement reconnaissables à l'effervescence par les acides. La présence de grains de calcaire dans un argile est toujours à redouter, parce que ces grains produisent le plus souvent l'éclatement de fragments de briques plus ou moins gros.

Le carbonate de chaux finement divisé, comme beaucoup d'argiles en renferment jusqu'à 40 o/o de leur poids, ne peut être reconnu par cet essai de lévigation. Si un échantillon d'argile ayant passé à travers le tamis de 900 mailles fait effervescence avec l'acide chlorhydrique, il est nécessaire d'y doser le carbonate de chaux. On emploie pour cela, de préférence, l'appareil de Baur décrit page 8. Les argiles contenant beaucoup de calcaire finement divisé sont très poreuses lorsqu'elles ne sont que faiblement cuites, tandis qu'elles se ramollissent ou fondent sans devenir compactes lorsqu'on les cuit plus fortement. Les argiles de ce genre peuvent être employées pour la fabrication des poteries communes, des briques ordinaires et des briques émaillées pour four, mais elles sont inutilisables pour les produits devant posséder une certaine compacité, tels que les briques pour parement et les tuiles de bonne qualité pour couverture.

c) *Teneur en sels solubles.* — La recherche des sels solubles a été déjà indiquée lors de l'analyse chimique (p. 98). Cet essai n'est généralement effectué que lorsqu'il se montre des efflorescences à la surface des briques séchées ou des briques cuites, humectées et séchées de nouveau. Certaines argiles contiennent de sensibles quantités de sels solubles sans que les efflorescences apparaissent, tandis que dans d'autres de très petites quantités de sels suffisent à les provoquer. Il est à remarquer qu'un œil exercé est nécessaire pour reconnaître l'apparition d'efflorescences sur des échantillons préparés en petit.

d) *Manière dont l'argile se comporte à la lévigation et au pourrissage.* — Certaines argiles absorbent l'eau très facilement et fournissent sans peine une pâte facile à modeler, tandis que d'autres ne se mélangent que difficilement avec l'eau, surtout lorsqu'elles sont encore imprégnées de l'humidité de carrière. Dans ce cas, même après un long travail, la masse renferme des mottes plus dures et plus pauvres en eau que le reste. La façon dont se comporte l'argile sous ce rapport doit être examinée pendant l'essai, car il y a lieu d'en tenir compte lors du travail industriel. Les argiles qui ne prennent l'eau que difficilement doivent être préparées par une exposition prolongée aux agents atmosphériques ou par un pourrissage.

e) *Manière dont l'argile se comporte pendant la préparation et le moulage.* — La préparation de l'argile consiste à la transformer en une masse absolument homogène, plastique et possédant la proportion convenable d'eau. La proportion d'eau la plus avantageuse pour le travail est celle qui est juste nécessaire pour que la masse ne colle plus aux mains et, lors de l'essai, il est utile de déterminer la quantité d'eau à employer pour obtenir ce résultat. En pratique, on emploie une pâte un peu plus molle ou un peu plus ferme que celle qui correspond à l'état indiqué plus haut suivant que le moulage se fait à la main ou à la presse à étirer. Mais le point de repère est toujours fourni par la quantité d'eau nécessaire pour que la masse plastique n'adhère pas aux mains, quantité qui est extrêmement variable d'une argile à l'autre. La masse étant amenée à cet état, on façonne des éprouvettes de dimensions déterminées à l'aide d'un moule en laiton maintenu en parfait état de propreté. Le plus souvent, on confectionne de petites briques ayant 8 cm. de longueur, mais lorsque l'argile est bien plastique, on fait aussi de petites briques ondulées de 12 cm. de longueur. On remarque la plasticité de l'argile et l'on peut déterminer si celle-ci pourra servir à la confection de produits de forme compliquée, si elle possède la malléabilité nécessaire pour être travaillée à la presse ou si elle ne peut être travaillée qu'à la main et, enfin, si les produits fabriqués ne possèdent pas une résistance suffisante. Il n'est pas possible de fixer de règles pour l'appréciation de ces qualités ; l'expérience technique seule peut guider l'expérimentateur.

f) *Manière dont se comportent les objets moulés pendant la dessiccation et la cuisson à diverses températures.* — Les briques d'essai sont confectionnées dans des moules faits avec beaucoup de soin et dont

les dimensions sont connues à un dixième de millimètre près, afin de permettre une détermination exacte du retrait. On les fait ensuite sécher sur une planche ou sur une plaque de ciment. Comme il est important d'observer quelle est la rapidité de dessiccation que l'argile peut supporter sans inconvénient, on fait sécher plusieurs échantillons dans un temps de plus en plus court, en déterminant quelle est la limite inférieure que l'argile examinée puisse supporter. Il est bon de se servir pour ces essais de l'étuve représentée par la figure 63.

Comme l'indique la figure, cette étuve comprend un grand nombre de cloisons horizontales portant des encoches qui obligent l'air à passer tantôt à droite, tantôt à gauche en passant au dessus de toutes les bri-



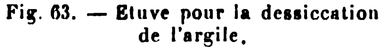


Fig. 63. — Etuve pour la dessiccation de l'argile.



Fig. 64. — Atmomètre pour contrôler la dessiccation de l'argile.

ques à sécher. Ces briques sont placées sur des plaques de ciment posées de façon à ne pas masquer les ouvertures latérales. Le canal d'évacuation de la vapeur d'eau est relié à une cheminée possédant un bon tirage. Quand il est nécessaire de ralentir la dessiccation, on obture partiellement l'entrée d'air, qui a lieu par la partie inférieure de l'étuve, à l'aide d'une planche ou d'une plaque de ciment. On a ainsi le moyen d'effectuer la dessiccation lentement ou rapidement.

Pour obtenir une indication numérique sur le pouvoir desséchant de l'air circulant dans l'étuve, on se sert, de même que pour le contrôle de la dessiccation industrielle, d'un petit appareil dénommé *atmomètre* (fig. 64). Cet appareil se compose d'un tube de verre de 10 mm.

de diamètre intérieur, divisé en cinquièmes de cm^3. Ce tube est muni à sa partie inférieure d'un fil de fer formant ressort qui appuie sur l'ouverture un disque de papier à filtrer épais, après que le tube a été rempli d'eau dans la position renversée. La porosité du papier doit être assez grande pour qu'il reste constamment humide, mais trop faible pour que l'eau filtre au travers. Les disques employés doivent toujours avoir le même diamètre. La rapidité avec laquelle l'eau diminue dans l'atmomètre donne la mesure du pouvoir desséchant de l'air.

Les argiles qui n'exigent aucune précaution particulière à la dessiccation se fendillent encore lorsque la dessiccation est assez rapide pour évaporer 2 à 3 cm^3 en 6 heures dans l'atmomètre. Si les briques soumises aux essais se fendillent quand la dessiccation est aussi rapide, on ralentit celle ci en limitant l'accès de l'air. On peut ainsi déterminer pour chaque argile la limite au-dessus de laquelle la dessiccation ne peut être accélérée sans amener la production de fentes. Le nombre de centimètres cubes d'eau évaporée dans l'atmomètre à ce moment fournit le moyen de juger des précautions à prendre pendant la dessiccation de l'argile essayée.

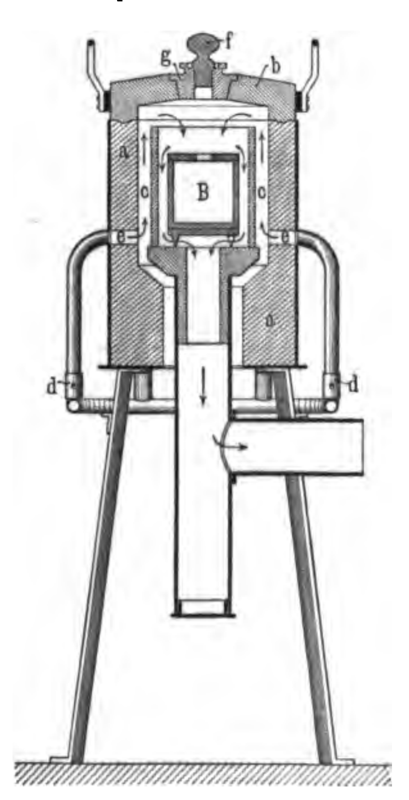


Fig. 65. — Four de Seger.

Si l'argile à essayer doit servir à la fabrication de tuiles pour toiture, on ne doit pas seulement veiller à la formation de fentes, mais aussi aux déformations qui pourraient se produire. Pour observer exactement cette particularité, on se sert des petites briques ondulées dont il a déjà été question.

Quand la dessiccation est effectuée, les briques sèches sont mesurées exactement à l'aide d'un pied à coulisse muni d'un vernier donnant le dixième de millimètre, afin de calculer exactement le retrait qui accompagne la dessiccation. On a soin d'indiquer le retrait subi dans le sens de la longueur, exprimé en centièmes de la longueur primitive des briques humides.

Les objets moulés complètement secs sont ensuite cuits dans un four d'essai pouvant être chauffé lentement, en commençant par leur donner une faible cuisson. Pour la fabrication des briques, on devrait le plus souvent cuire au moins jusqu'à fusion du cône de SEGER n° 010, et c'est pour cela qu'il est convenable de choisir ce degré de cuisson comme point de départ.

Parmi les nombreux fours proposés pour ces essais de cuisson, le four de SEGER est un des plus commodes et des plus pratiques partout où l'on a le gaz à sa disposition.

Ce four (fig. 65) se compose d'un cylindre épais en terre réfractaire *a*, muni d'un couvercle amovible *b*, qui entoure un second cylindre mince en terre réfractaire *c*. Les objets à cuire sont enfermés dans une boîte B, de forme cylindrique. Le four est chauffé par huit brûleurs de BUNSEN régulièrement répartis sur sa circonférence. Les flammes pénètrent par des ouvertures *e* ménagées dans la paroi du cylindre, montent à l'extérieur du cylindre *e*, environnent la boîte B et s'échappent dans la cheminée par le tuyau coudé visible au dessous. Le complément d'air nécessaire à la combustion pénètre par la fente annulaire ménagée entre la partie extérieure *a* et le tuyau d'évacuation *c*, et il est ainsi réchauffé.


Fig. 66. — Four à moufle.

Lorsqu'il s'agit de mettre le four en marche, on commence par disposer les objets à cuire dans la boîte B, en même temps que les cônes de SEGER correspondant au degré de cuisson à atteindre On ferme ensuite l'arrivée de l'air en tournant les viroles *d*, on ouvre légèrement le robinet de gaz et on l'allume. Après avoir placé le couvercle *b*, on ouvre les entrées d'air jusqu'à ce que les flammes deviennent bleues. En réglant l'arrivée du gaz, on est à même d'élever la température plus ou moins rapidement. Si l'on veut effectuer la cuisson rapidement, on peut fondre le cône n° 010 en 30 ou 40 minutes, tandis que lorsque la cuisson est lente il faut plusieurs heures pour arriver à ce résultat. On observe l'aspect des cônes en soulevant le bouchon qui ferme le regard *f*, ménagé dans le couvercle du four ; en outre, le couvercle de la boîte réfractaire est percé d'un trou.

Si l'on n'a pas de gaz à sa disposition, on se sert de préférence du four à moufle représenté par la figure 66. Le four a 105 cm. de hauteur et 43 × 44 cm. à la base. Le moufle dans lequel s'effectue la cuisson a 12 cm. de hauteur et 20 × 30 cm. de surface. Les différentes parties en terre réfractaire sont consolidées par des armatures en fer. Comme combustible, on se sert de charbon de bois, de houille ou de briquettes. Le four porte à sa partie inférieure quatre ouvertures demi-circulaires ; l'une sert à enlever les cendres et à régler l'arrivée de l'air, l'autre à introduire le combustible, celle qui est au-dessus à introduire les produits à cuire et la dernière à observer les gaz qui s'échappent. Le réglage du tirage se fait à l'aide d'un registre disposé dans la cheminée.

Lorsque toutès les briques d'essai ont été cuites au cône de SEGER n° 010,

on en recuit une partie aux cônes o5, 1, 3, 5, etc., en observant leur aspect après la cuisson. On continue ainsi jusqu'à ce que les briques d'essai offrent des indices nets de fusion. Cet essai indique quel est le degré de cuisson que les briques peuvent supporter en grand et quelles sont leurs propriétés après différents degrés de cuisson.

On ne doit pas cuire simultanément dans le même four des objets moulés avec des argiles de propriétés essentiellement différentes.

Les briques cuites sont pesées de nouveau pour déterminer par différence la quantité d'eau chimiquement combinée qu'elles ont perdue par la cuisson. Il est cependant beaucoup plus important de mesurer les briques après chaque degré de cuisson pour connaître exactement la grandeur du retrait à la cuisson, exprimé en centièmes de la longueur primitive des briques sèches ; on se sert pour cela du pied à coulisse dont il a déjà été question (p. 122). La connaissance du retrait est d'une grande importance lorsqu'il s'agit de juger de la valeur pratique d'une argile.

Si le retrait est reconnu trop grand, l'argile doit être additionnée de sable, de poudre de briques, de chamotte ou d'argile maigre, de façon à remédier aux inconvénients inhérents à un retrait trop grand, notamment à la tendance à fendre et à se déformer. Ces inconvénients, qui se manifestent en partie pendant la dessiccation et en partie pendant la cuisson, ne proviennent bien souvent que d'un retrait trop considérable. Lorsqu'on se trouve en présence d'argiles de ce genre, il est nécessaire de les additionner d'une proportion convenable de matières amaigrissantes, de façonner des briques en opérant comme il a été dit pour l'argile pure, de les sécher et de les cuire. Il faut s'assurer que l'argile possède un pouvoir agglomérant assez grand pour supporter l'addition de matières amaigrissantes nécessaire pour réduire le retrait aux proportions convenables, sans nuire à sa résistance. Pour déterminer la proportion d'amaigrissant la plus convenable, il est bon de préparer simultanément une série de mélanges et de choisir le plus favorable, en se basant sur les résultats de la dessiccation et de la cuisson.

Dans certains cas exceptionnels, on observe une dilatation au lieu d'un retrait après la cuisson. Ceci est le cas des argiles très riches en sable, car le sable, contrairement à l'argile, augmente de volume pendant la cuisson. D'autre part, la dilatation ne s'effectue en principe qu'au degré de cuisson précédant immédiatement la fusion.

Dans certains cas, il est nécessaire d'établir par des essais particuliers si les briques moulées supportent un chauffage rapide et si les briques cuites peuvent être refroidies rapidement sans se fissurer. La façon dont se comportent les échantillons sous ce rapport est très importante à connaître, car l'installation et notamment la grandeur des fours à construire varient suivant la sensibilité des briques aux variations brusques de température.

g) *Aspect des briques crues et des briques cuites.* — Les briques sèches doivent être l'objet d'un examen attentif au point de vue de leur coloration. Les argiles impures prennent souvent une coloration défectueuse après dessiccation. Si l'on constate des efflorescences cristallines,

il y a lieu de rechercher les sels solubles comme il a été indiqué (p. 98). Il faut aussi s'assurer que les briques crues ont conservé exactement leur forme primitive, qu'elles ne se sont pas courbées et que leurs surfaces ne sont pas devenues concaves.

Ces circonstances indiqueraient, de même qu'un trop grand retrait, que l'argile doit être mélangée avec des matières amaigrissantes. La déformation est souvent occasionnée par la façon dont la dessiccation est conduite. Dans ce cas, il faut établir si elle peut être évitée par une dessiccation plus prudente. Ce point est d'une importance particulière pour les argiles destinées à la fabrication de tuiles pour toiture. Dans ce cas, il est bon de faire des essais sur des tuiles ayant cette forme recourbée et pas seulement sur des briques parallélipédiques, car la tendance à la déformation se manifeste beaucoup plus nettement avec les tuiles.

Il faut également s'assurer s'il s'est formé des fentes pendant la dessiccation. Il arrive souvent que les fentes existant sur les briques sèches sont difficiles à reconnaître. Par une dessiccation ménagée, par mélange de plusieurs argiles ou par addition d'un amaigrissant, on parvient dans la plupart des cas à éviter la formation de fentes.

Les briques cuites doivent être également soumises à un examen minutieux, notamment en ce qui concerne leur couleur. Il ne faut pas seulement veiller à la présence de taches, mais aussi observer exactement la couleur de cuisson. La couleur que prennent les briques d'essai n'est pas toujours identique à celle que posséderont les briques fabriquées industriellement et cuites beaucoup plus lentement ; cependant, un praticien expérimenté peut prévoir cette dernière en voyant la coloration des briques d'essai. Dans beaucoup de cas, il est bon de déterminer successivement la coloration obtenue suivant que la cuisson est effectuée dans une atmosphère oxydante ou une atmosphère réductrice. Une cuisson particulière est nécessaire pour cette dernière expérimentation. Il est inutile d'ajouter que les modifications de forme ou les fentes qui peuvent se produire pendant la cuisson doivent être notées.

h) *Résistance des briques crues et des briques cuites.* — Il est nécessaire de s'assurer si les briques crues possèdent une résistance suffisante pour supporter les manipulations industrielles, sans se casser ou s'ébrécher aux angles. Il faut également vérifier si les briques cuites présentent la résistance nécessaire. Si l'argile doit servir à confectionner des tuiles pour couverture, des briques pour parement ou des ornements architecturaux, les exigences concernant sa résistance sont beaucoup plus grandes que si elle ne doit servir qu'à faire des briques pour maçonnerie. En général, un praticien expérimenté peut se faire une opinion sûre par un simple essai manuel, sans avoir recours à la détermination de la résistance.

i) *Pouvoir absorbant pour l'eau.* — Les briques d'essai cuites sont saturées d'eau en les plongeant dans de l'eau chaude ; on détermine leur poids dans cet état, comme on l'a fait après dessiccation. On doit s'assurer par des pesées répétées que la saturation complète est bien atteinte.

L'augmentation de poids donne la mesure de la porosité des briques, point qui est d'une importance capitale pour juger des applications dont l'argile est susceptible. Il est surtout important d'établir à quel degré de cuisson se manifeste le commencement de vitrification et de reconnaître si le pouvoir absorbant pour l'eau est nul à ce moment ou s'il est simplement devenu très faible.

La détermination de ce point est d'une importance essentielle lorsqu'on a en vue la fabrication de grès cérame Il existe des argiles qui se vitrifient assez facilement et qui ne commencent à perdre leur forme ou à fondre qu'à une température beaucoup plus élevée ; ces argiles conviennent pour la fabrication d'articles en grès. Par contre, pour d'autres argiles, l'intervalle qui sépare la vitrification de la modification de forme par commencement de fusion ne correspond qu'à 1 ou 2 cônes de Seger. Avec les argiles riches en calcaire, il arrive même que la fusion s'effectue sans vitrification préalable. Ces deux dernières classes d'argiles sont complètement impropres à la fabrication du grès cérame.

Il ressort encore de ce qui précède qu'il est complètement erroné de vouloir tirer une conclusion sur la valeur réfractaire d'une argile en se basant sur le degré de cuisson qui amène sa vitrification.

k) *Résistance au feu.* — Il est bon de poursuivre la série des essais de cuisson jusqu'à ce qu'on soit parvenu à détruire la forme des briques. Si aucun signe de fusion commençante ne s'est manifesté lorsqu'on est arrivé au cône n° 10, il est nécessaire d'effectuer la détermination du point de fusion à l'aide du four de Deville, en opérant comme il a été indiqué page 112.

Cette détermination permet de dire quelles sont les applications dont l'argile est susceptible et comment son travail doit être dirigé. Il n'est pas possible d'indiquer de limites numériques pour la classification des argiles suivant les applications dont elles sont susceptibles. Il faut surtout bien se garder de juger une argile en se plaçant à un seul point de vue et avoir au contraire devant les yeux l'ensemble complet des phénomènes observés pendant les essais de cuisson. Il peut arriver qu'une argile qui ne remplit que d'une façon juste suffisante une des conditions nécessaires pour une application déterminée soit malgré cela très convenable pour ce but en raison de toutes ses autres qualités. L'expérience seule peut permettre de porter un jugement équitable dans chaque cas. Nous ne pouvons donner ici que quelques considérations générales.

Une bonne argile pétrie avec de l'eau doit fournir une masse plastique facile à modeler et acquerrant par la dessiccation et la cuisson une résistance suffisante. Elle doit être autant que possible exempte de matières solubles ; si celles-ci existent en petite quantité, on doit rechercher par l'expérience si elles peuvent donner lieu à des efflorescences pendant la dessiccation ou sur les briques cuites par mouillage et séchage successifs. Les matières étrangères en gros grains doivent être aussi rares que possible. On peut cependant les éliminer par lévigation de l'argile, mais cette opération est généralement trop coûteuse quand il s'agit de fabri-

quer des briques ordinaires. Si l'argile renferme du carbonate de calcium en grains ou en morceaux, l'expérience seule peut décider s'ils peuvent entraîner la désagrégation des objets fabriqués. Dans certains cas, il est possible de rendre les grains de calcaire inoffensifs en les broyant finement ou en plongeant dans l'eau les briques fraîchement cuites. On peut encore arriver souvent au même résultat en prolongeant beaucoup la cuisson, de façon à amener la combinaison du calcaire avec les éléments de l'argile. L'efficacité de ces moyens doit être établie dans chaque cas ; s'ils sont insuffisants, l'argile ne peut être employée qu'après lévigation. La présence de fragments de pyrite de fer produit des taches noires ou des parties fondues qui ne peuvent être tolérées que sur les briques de maçonnerie ; les argiles de ce genre doivent être lavées avant de servir à la fabrication de produits plus soignés. Le carbonate de calcium finement divisé n'est nuisible que parce qu'il rend les produits obtenus très poreux, ce qui limite l'emploi des argiles de ce genre, car elles ne peuvent convenir à la fabrication de tuiles pour toitures, de briques pour parement, ni de grès cérame.

Les argiles qui sont reconnues insuffisamment plastiques après broyage, telles que les argiles schisteuses, sont souvent utilisables pour la fabrication de briques et aussi de grès à la presse, en opérant sur la pâte sèche ou demi-sèche. On doit établir par l'expérience si la plasticité est suffisante pour cette fabrication. Les argiles peu plastiques sont souvent employées avec avantage pour amaigrir les argiles trop grasses.

Il faut examiner avec la plus grande attention la manière dont l'argile se comporte pendant la dessiccation, ainsi que la tendance au fendillement et à la déformation, car c'est d'après ces propriétés que doit être conçue toute l'installation de séchage d'une usine. Il est souvent arrivé qu'une observation insuffisante de ces particularités a conduit à de grosses pertes d'argent, par le fait que des installations de séchage nouvellement construites se sont montrées inutilisables et ont dû être remplacées par d'autres permettant une dessiccation plus lente.

Il en est de même pour les argiles sensibles à un chauffage ou à un refroidissement rapides. Il faut ici encore tenir compte de cette propriété de l'argile dans la détermination des dimensions à donner aux fours. A égalité de production, les fours destinés à cuire des argiles sensibles aux variations rapides de température doivent être beaucoup plus grands que ceux qui servent pour les argiles non sensibles.

Les briques destinées aux fondations ne peuvent être faites qu'avec des argiles peu poreuses après la cuisson ; la même condition est imposée aux tuiles pour couvertures et à la plupart des poteries. Pour les briques de parement, on exige une surface lisse et de belle couleur uniforme et une faible porosité.

L'argile destinée à la fabrication de briques très poreuses, en vue de certaines applications spéciales, doit posséder avant tout un bon pouvoir agglomérant, afin de pouvoir fixer une quantité suffisante de substances combustibles destinées à disparaître pendant la cuisson. En outre, cette

même argile doit être exempte d'impuretés grossières et doit pouvoir supporter un degré de cuisson assez élevé.

Les argiles devant servir à la fabrication de grès cérame doivent accuser une assez grande différence entre les températures de vitrification et de fusion. Pour la confection des tuyaux en grès, l'argile doit posséder une plasticité encore plus grande.

Substances amaigrissantes (chamotte, quartz et sable). — L'analyse chimique et la détermination du point de fusion s'effectuent exactement comme pour les argiles, mais dans le quartz et le sable on se contente de doser les impuretés et de calculer la silice par différence. Il faut accorder un soin particulier au dosage du fer dans le quartz et le sable destinés à la préparation de la porcelaine et de la faïence. Si l'on veut déterminer le point de fusion du sable à l'aide du four de Deville, on l'agglomérera en cônes, en se servant d'une solution épaisse de gomme arabique ne renfermant que peu de cendres.

En plus des essais effectués sur l'argile, l'examen des amaigrissants comporte un essai particulier, ayant pour but d'établir les variations de volume qu'ils peuvent subir par l'effet du chauffage. La chamotte présente souvent une tendance à subir un nouveau retrait, sous l'influence d'une nouvelle cuisson ou d'un chauffage prolongé. Inversement, le quartz possède la propriété de se dilater à une haute température et, sous ce rapport, les différents quartz naturels présentent des différences tout à fait surprenantes. Certains quartz se dilatent beaucoup dès la première cuisson et n'augmentent que très peu de volume quand on les chauffe de nouveau. D'autres se comportent d'une façon diamétralement opposée : ils ne se dilatent que faiblement lors de la première calcination et augmentent de plus en plus de volume lors des cuissons ultérieures. Les briques réfractaires sont souvent fabriquées avec une addition de quartz ; la proportion de quartz est parfois tellement forte qu'il ne reste plus que la quantité d'argile strictement nécessaire pour assurer la cohésion de la masse (dinas argileuses). Dans d'autres cas, l'argile est remplacée par la chaux comme liant (dinas calcaires), si bien que les briques ne sont composées que de quartz additionné d'une très faible proportion de chaux. Il est facile de prévoir que lorsque ces briques sont fabriquées à l'aide de quartz subissant une notable dilatation par le fait d'un chauffage fréquemment répété, cette dilatation peut entraîner au bout de quelque temps la destruction complète de la maçonnerie. L'essai du quartz sous ce rapport est donc de la plus grande importance et il est impossible de juger de la valeur d'un quartz pour la fabrication des briques réfractaires, en se basant uniquement sur l'analyse chimique et la connaissance du point de fusion.

L'essai de constance de volume s'effectue comme il suit : On soumet le quartz ou la chamotte à l'action répétée d'une température élevée, telle que celle qui règne dans les fours à porcelaine dure. Les échantillons doivent être en fragments gros comme le poing. On détermine leur densité apparente et leur densité réelle aussi bien à l'état brut qu'après

chaque cuisson. A l'aide des chiffres trouvés, on calcule exactement la modification de volume et l'on en déduit la dilatation linéaire avec une approximation suffisante, car l'expérience apprend que la dilatation est à peu près la même dans toutes les directions.

Pour déterminer la densité apparente et la densité réelle, on se sert des différents voluménomètres. Ceux de SEGER et de LUDWIG sont d'un maniement commode tout en étant d'une exactitude suffisante.

Le voluménomètre de SEGER (fig. 67) se compose d'un flacon à large col qui est relié par une tubulure latérale avec un tube gradué *a* et un robinet d'écoulement *e*. Le tube gradué contient 150 cm³ et il est divisé en centimètres cubes. Il est soudé à sa partie supérieure à une boule *f* portant un tube de caoutchouc. Le robinet *d* interrompt la communication entre le flacon et la burette. Sur le tube *b* est tracé un trait *m*, qui se trouve exactement à la même hauteur que le trait zéro de la burette. Pour l'usage, on remplit le flacon avec un liquide approprié, l'eau le plus souvent, mais parfois aussi l'essence de térébenthine, l'alcool, le pétrole, etc. Le bouchon rodé *c* est fortement appuyé après avoir été bien graissé, puis il est chargé à l'aide de l'anneau de plomb *g*. Le robinet *d* étant ouvert, on verse de l'eau par le tube *b*, jusqu'à ce que son niveau se trouve au-dessus du point *m* et du point zéro du tube gradué. En ouvrant le robinet *e* avec précaution, on fait écouler de l'eau jusqu'à ce que le niveau du liquide coïncide exactement avec le trait *m* et le point zéro. Si ces deux niveaux se trouvaient ne pas coïncider, on changerait la position du flacon ou l'on marquerait sur le tube *b*, à l'aide d'une petite bande de papier, le point correspondant exactement au niveau zéro.



Fig. 67. — Voluménomètre de Seger.

Lorsqu'il s'agit d'effectuer une détermination, on commence par choisir un fragment pouvant rentrer facilement dans le flacon, puis on l'immerge dans le liquide dont le flacon est rempli, jusqu'à ce qu'il en soit assez saturé pour qu'une nouvelle absorption ne soit plus à craindre pendant la mesure ; il suffit en général d'une ou deux heures. Pendant ce temps, on s'assure qu'il ne s'est pas formé de bulles d'air dans le flacon ; le cas échéant, on les élimine par le tube *b* en inclinant le flacon. On aspire ensuite le liquide par le tuyau fixé sur la boule *f*, de façon que celle-ci soit aux trois quarts remplie, puis on le laisse de nouveau s'écouler. Au bout de dix minutes, on voit si les

niveaux du liquide concordent bien avec les points *m* et zéro. S'il en était autrement, on ajouterait la quantité de liquide nécessaire par le tube *b*. La petite quantité de liquide qui reste adhérente à la boule et au tube cause la différence de volume constatée, mais cette quantité est toujours la même, si l'on a soin d'attendre toujours dix minutes avant de faire la lecture.

Lorsque l'échantillon en expérience est suffisamment saturé de liquide, on aspire de nouveau par le tuyau en caoutchouc de façon à remplir la boule aux trois quarts, afin de créer un espace vide dans le flacon, puis on ferme le robinet *d*. Le corps étant séché extérieurement, on l'introduit doucement dans le flacon, après avoir enlevé l'anneau de plomb et le bouchon. Il faut éviter toute perte de liquide, si minime qu'elle soit, pendant cette manipulation. On remet ensuite le bouchon en place comme au début et on le charge avec l'anneau de plomb. On ouvre le robinet *d*, puis on laisse le liquide revenir dans le flacon jusqu'à ce qu'il atteigne exactement le trait *m*. Si ce trait avait été un peu dépassé, on aspirerait légèrement le liquide par le tuyau de caoutchouc. Il est bon d'aspirer deux fois le liquide jusqu'à la partie supérieure de la burette et de le laisser écouler de nouveau pour entraîner les bulles d'air qui auraient pu se fixer à la surface intérieure du couvercle. Le liquide étant exactement au trait *m*, on attend dix minutes, puis on lit sur le tube gradué le volume de liquide qui correspond exactement au volume du corps.



Fig. 68. — Voluménomètre de Ludwig.

Si le volume de l'échantillon est plus grand que la capacité du tube gradué, on fait écouler 100 à 500 cm³ de liquide par le robinet *e*, avant d'introduire le corps dans le flacon. Le volume du corps correspond au total du volume écoulé et du volume contenu dans la burette.

Pour préparer le voluménomètre pour la détermination suivante, on fait écouler le liquide en ouvrant les robinets *d* et *e*, jusqu'à ce que le niveau de ce liquide coïncide avec les traits *m* et o.

Le voluménomètre de Ludwig et aussi exact que celui de Seger et moins fragile (fig. 68). Il se compose d'une large éprouvette en verre *a*, dont les bords plats sont soigneusement rodés et qui porte latéralement une tubulure à robinet *b*. Un couvercle conique *c* s'adaptant exactement sur les bords rodés porte un petit entonnoir *o*. Quand les bords de *a* et de *c* sont légèrement graissés, le joint est parfaitement étanche ; pour que le couvercle soit toujours appliqué avec la même pression sur le récipient, on le charge avec un anneau de plomb *d*, comme l'indique la figure. Il faut ajouter que le diamètre inférieur du couvercle est un peu plus grand que celui du récipient, afin qu'il ne puisse y avoir de bulles d'air retenues par les bords du couvercle. Pour déterminer le volume de l'échantillon, on commence par remplir l'appareil jusqu'au trait *o* mar-

qué sur la partie cylindrique du couvercle, puis on fait écouler une partie de l'eau par le robinet *b* et on la recueille dans un gobelet de verre taré. La quantité d'eau ainsi enlevée doit être assez grande pour que le couvercle puisse être retiré et que l'échantillon saturé d'eau puisse être introduit dans le récipient *a*. Cette opération étant effectuée, on remet le couvercle et l'anneau en place, puis on remplit l'appareil jusqu'au trait *o*, en se servant du liquide contenu dans le gobelet de verre. Le poids de liquide restant dans ce dernier correspond au volume de l'échantillon examiné.

Si l'on veut déterminer, en outre du volume v du corps, sa densité apparente, c'est-à-dire le poids de 1 cm^3 exprimé en grammes, on doit déterminer le poids t de l'échantillon séché jusqu'à poids constant, avant de le saturer de liquide. La densité apparente R est alors $R = \frac{t}{v}$.

Si l'on veut connaître encore le poids spécifique réel, c'est-à-dire le poids de 1 cm^3 de matière, en faisant abstraction de l'espace occupé par les pores, on doit commencer par saturer complètement l'échantillon avec de l'eau. On y parvient facilement en le faisant bouillir pendant longtemps avec ce liquide, jusqu'à ce qu'il ne subisse plus d'augmentation de poids. L'échantillon saturé d'eau est essuyé extérieurement puis pesé. Si l'on désigne par n le poids du corps saturé d'eau, l'augmentation de poids est $z = n - t$ et le poids spécifique réel S est égal à $\frac{t}{v - z}$. Le volume occupé par les pores est égal à $\frac{100\,z}{v}$ p. 100 du volume total du corps et le pouvoir absorbant pour l'eau, exprimé en centièmes du poids du corps, est $\frac{100\,z}{t}$.

Quand l'eau est susceptible d'altérer le corps, on se sert d'un autre liquide. Dans ce cas, la densité de ce liquide étant s, il faut remplacer l'augmentation de poids z par le quotient $\frac{z}{s}$, avant de l'introduire dans la formule.

Pour exprimer numériquement la modification que le corps a éprouvée par la cuisson, il faut déterminer les valeurs R et S, après chaque calcination. Si l'on désigne par R_n et S_n les valeurs obtenues après la n^{me} cuisson, la diminution de volume subie après la 5me cuisson, par exemple, rapportée au volume primitif, est donnée par l'expression :

$$100\left(1 - \frac{R}{R_5}\right) \text{ p. } 100.$$

Le retrait linéaire correspondant est égal à :

$$100\left(1 - \sqrt[3]{\frac{R}{R_5}}\right) \text{ p. } 100.$$

La diminution de volume de la substance elle-même (abstraction faite du volume occupé par les pores) s'élève à :

$$100\left(1-\frac{S}{S_s}\right) \text{ p. } 100,$$

et le retrait linéaire correspondant de la substance elle-même est de :

$$100\left(1-\sqrt[3]{\frac{S}{S_s}}\right) \text{ p. } 100.$$

S'il s'agit d'une dilatation au lieu d'un retrait, les formules précédentes se modifient comme il suit :

$$100\left(\frac{R}{R_s}-1\right) \text{ p. } 100 \quad \text{ou} \quad 100\left(\sqrt[3]{\frac{R}{R_s}}-1\right) \text{ p. } 100$$

et :

$$100\left(\frac{S}{S_s}-1\right) \text{ p. } 100 \quad \text{ou} \quad 100\left(\sqrt[3]{\frac{S}{S_s}}-1\right) \text{ p. } 100.$$

En établissant par ce moyen les modifications de volume que subissent différentes sortes de chamottes, on constate de très notables différences ; certaines ne présentent presqu'aucune modification, tandis que d'autres accusent un retrait très considérable. Si l'on emploie de la chamotte de ce dernier genre pour la fabrication de briques réfractaires, il y a toujours lieu de craindre que ces briques ne prennent du retrait à l'usage et qu'il en résulte des fissures ou une désagrégation de la maçonnerie réfractaire.

Il est à remarquer que les diverses argiles se comportent d'une façon très variable, lorsqu'on les cuit pour obtenir de la chamotte. Certaines fournissent très facilement une chamotte de volume constant, tandis que d'autres doivent être fortement cuites et exposées pendant longtemps à l'action de la chaleur pour que la constance de volume soit tout au moins à peu près atteinte. Ce dernier cas est notamment celui des argiles plastiques, très riches en alumine. Avant d'employer une argile pour la fabrication de la chamotte, on doit déterminer les conditions dans lesquelles elle parvient à prendre un volume constant et diriger en conséquence la marche de la cuisson.

L'essai qui vient d'être décrit est décisif, lorsqu'il s'agit de juger de la valeur d'un quartz pour la fabrication de produits réfractaires. Comme l'indiquent les formules ci-dessus, on obtient deux chiffres exprimant la dilatation qui s'effectue pendant la cuisson ; l'un exprime l'augmentation totale de volume éprouvée par l'échantillon expérimenté et l'autre l'augmentation de volume de la masse quartzeuse elle-même, après déduction des espaces vides ou des fissures. Le premier chiffre se déduit de la modification de volume, le second de la modification de la densité. Si le quartz ou le grès est employé tel que, après avoir été simplement taillé, pour la construction de maçonnerie réfractaire, c'est surtout le premier chiffre, la modification du volume total, qui entre en ligne de compte. Si l'on constate une forte dilatation par cuisson répétée, on peut être certain qu'elle se produira à l'usage et l'on doit craindre une destruction de la maçonnerie. Au cours de ces essais, on observe une autre propriété des

roches quartzeuses très importante pour leur emploi. Les matières premières d'un bon emploi ne se désagrègent pas ou seulement très peu par cuisson répétée ; certaines deviennent même plus compactes et plus résistantes et ce sont le plus souvent celles qui sont inférieures aux autres sous le rapport de l'infusibilité. Au contraire, d'autres roches quartzeuses deviennent fragiles (grès) ou se sillonnent d'une infinité de petites fentes (quartz) par le fait d'une cuisson répétée ; dans ce cas, l'essai précédent démontre tout de suite qu'elles sont inutilisables comme matériaux réfractaires. Il est surprenant que ce soient précisément les quartz les plus purs qui possèdent ce défaut au plus haut degré. Ce serait par suite une erreur complète de vouloir juger de la valeur réfractaire d'un quartz en se basant sur son analyse.

Les conditions sont un peu différentes lorsque le quartz est broyé et aggloméré avec de l'argile ou de la chaux pour former des briques réfractaires. Dans ce cas, l'emploi étant précédé d'un broyage, l'augmentation totale de volume, espaces vides compris, importe moins que l'augmentation de volume de la substance quartzeuse elle-même, telle qu'elle se déduit de la modification de la densité. En outre, dans ce cas, ce qui importe, ce n'est pas l'augmentation totale de volume, mais l'augmentation qui s'effectue après la première cuisson. Si la majeure partie de l'augmentation totale de volume se produit pendant la première cuisson et que les cuissons postérieures ne donnent plus lieu qu'à une faible dilatation, le quartz essayé est convenable pour la fabrication des briques réfractaires. En effet, les briques fabriquées subiront la majeure partie de leur dilatation totale lors de la première cuisson et ne se dilateront plus sensiblement lors du chauffage prolongé auquel elles seront soumises pendant leur emploi. C'est ainsi qu'un quartz qui subit une augmentation de volume de 13 o/o à la première cuisson, par rapport à la substance quartzeuse elle-même, et une augmentation de 14,9 o/o après la sixième cuisson, par rapport au volume primitif, constitue un produit de propriétés très favorables au point de vue de la dilatation. Mais si, inversement, l'augmentation de volume n'est que de 3,4 o/o après la première cuisson et de 13 o/o après la sixième cuisson, on peut être certain que le quartz continuera à se dilater par l'usage. Un quartz de ce genre est impropre à la fabrication de briques réfractaires, bien que sa dilatation totale soit relativement faible.

Si l'essai de constance de volume doit porter sur du sable ou du quartz déjà broyé, on effectuera la détermination de la densité le plus exactement possible à l'aide de l'appareil de Meyer employé pour le ciment (p. 55). On opère sur moins de 30 gr., le quartz étant moins dense que le ciment, et on s'arrange pour que la lecture se fasse sur la partie du tube divisée en centièmes de centimètres cubes.

Fondants. — Les principaux fondants employés sont le feldspath, le carbonate de calcium et diverses roches naturelles facilement fusibles. L'essai du carbonate de calcium a déjà été décrit au sujet de la chaux. La détermination du point de fusion du feldspath et des roches naturelles

est importante ; le premier entre dans la composition de la porcelaine et de la faïence, les autres sont très employées pour la fabrication du grès cérame et du grès commun. L'essai de ces substances facilement fusibles au four Deville est incommode, car on dépasse aisément la température nécessaire. C'est pour cette raison qu'il est préférable de se servir du four de Seger décrit page 123 ou du four à moufle (p. 124), pour déterminer à quels cônes de Seger correspond la fusibilité des masses à essayer. Le fer qui peut se trouver mélangé au feldspath se reconnaît beaucoup plus nettement après cet essai que par l'examen des fragments bruts. On voit si le fer est régulièrement réparti dans toute la masse du feldspath ou s'il forme des vides ou des veines pouvant être éliminés après cuisson par triage, concassage ou grattage.

Glaçures. — Comme les glaçures sont souvent achetées toutes faites par le fabricant de produits céramiques, leur examen est assez fréquemment nécessaire. Le nombre de substances fondamentales employées pour la fabrication des glaçures est très grand. Par suite, l'analyse qualitative doit toujours précéder les dosages, afin de conduire rigoureusement ceux-ci.

On trouvera des indications précises sur l'analyse des glaçures dans le chapitre consacré au verre.

S'il s'agit de déterminer le point de fusion d'une glaçure, on la façonnera en cônes, en procédant comme il a été indiqué pour l'argile réfractaire. La cuisson s'effectue de préférence dans un four Seger, un four à moufle ou un four d'essais analogue, comparativement avec des cônes de Seger.

Contrôle de la fabrication. — a) *Pâtes*. — Le contrôle de la préparation des masses employées dans les fabriques de briques et de poteries s'effectue surtout par l'examen de leur aspect. Le domaine réservé aux essais physiques et chimiques est très borné. Les principaux points qu'il importe de surveiller sont le maintien de la proportion d'eau convenable, l'addition de la proportion la plus convenable d'amaigrissant et la bonne dilution des glaçures et des engobes employés en suspension dans l'eau.

L'irrégularité du retrait est un inconvénient fréquent, qui peut avoir différentes causes. Elle peut provenir d'une part de ce que l'argile n'est pas employée à un état de consistance normal. Si elle est trop molle, le retrait est plus grand ; si elle est trop ferme, le retrait est plus faible qu'on ne l'a admis lors de l'établissement des moules ou des filières. Ordinairement, on s'assure que la pâte possède le degré de fermeté voulu en vérifiant la résistance qu'elle présente lorsqu'on essaie de l'écraser par pression du doigt. Il est certain que l'appréciation personnelle joue le plus grand rôle dans cet essai et qu'une parfaite régularité ne peut être atteinte.

Une détermination numérique du degré de fermeté de la pâte argileuse peut être obtenue à l'aide de l'appareil de Bock. Cet appareil se compose (fig. 69) d'une plaque de fer *a* portant quatre pieds *b*, au milieu de

laquelle est placée une tringle de fer *s* portant une graduation. Cette tringle se trouve au centre de deux tubes *r* et r_1 pouvant glisser l'un sur l'autre. La tringle *s* s'appuie par son extrémité inférieure sur la plaque *a*. Celle-ci est traversée par une deuxième tringle terminée en dessous par le bouton *k*. Cette deuxième tringle porte latéralement un bouton d'arrêt *h*, entouré d'un ressort à spirale et maintenant le levier *l*. Un ressort à spirale intérieur empêche que le tube r_1 ne tombe sur le tube *r*.

Pour faire un essai, on saisit le tube r_1 par sa partie supérieure, entre les deux anneaux, et on pose l'appareil avec précaution sur la masse d'argile T. On commence alors à faire glisser le tube r_1 sur le tube *r* en appuyant bien verticalement ; le ressort à spirale disposé à l'intérieur

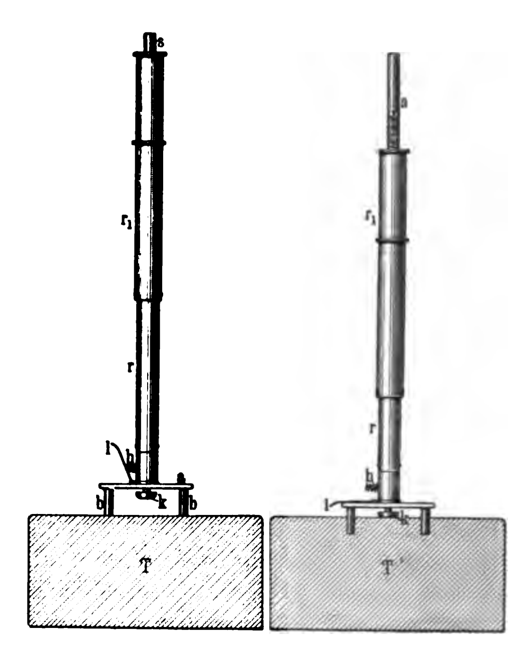


Fig. 69. — Appareil de Bock pour mesurer le degré de consistance de l'argile.

oppose une résistance à ce mouvement et il faut déployer un certain effort pour la vaincre. Cet effort est successivement transmis au plateau *a* puis aux pieds *b* et enfin au point d'appui qui est la masse d'argile, si bien que les pieds s'enfoncent dans celle-ci et cela d'autant plus facilement qu'elle est plus molle. D'autre part, plus il faut de force pour enfoncer les pieds de l'appareil dans la masse d'argile et plus il faut faire glisser le tube r_1 sur le tube *r*, et par suite plus grande est la longueur découverte de la tringle *s*. Quand par un effort continu les pieds de l'appareil ont été assez enfoncés dans l'argile pour que le bouton *k* touche la surface de celle-ci, le bouton d'arrêt *h* est relevé et la spirale qu'il porte fait tomber le levier *l*. L'essai est alors terminé. On lit le résultat sur la

tringle *s*, qui est maintenue dans une position fixe par rapport au tube r_1 même lorsque celui-ci a été relevé par le ressort intérieur. Le résultat étant noté, on enlève l'appareil, on fait redescendre la tringle *s* en appuyant simplement dessus, puis on appuie le levier *l* sur le bouton *h*, et le dispositif est alors tout préparé pour un nouvel essai.

On peut constater des différences dans le retrait, alors même que le degré de consistance est exactement pareil, lorsque la proportion d'amaigrissant n'est pas la même. Ce cas se présente fréquemment lorsque l'argile est employée en mélange avec du sable ou de la poudre de brique et encore lorsque les différentes couches du gisement d'argile sont plus ou moins riches en sable. Quand on a établi que le degré de consistance est exact, la proportion d'eau contenue dans la masse permet de voir si la quantité d'amaigrissant est celle que l'on désire. Si la masse est trop maigre, elle consomme moins d'eau ; si elle est trop grasse, elle en exige davantage pour arriver à un degré de consistance déterminé. On prélève un petit échantillon de 100 gr. environ, on le divise en petites mottes, puis on le sèche à 100° jusqu'à poids constant et on compare le résultat aux données antérieures. Il est bien évident que cet essai ne peut servir que pour une seule et même argile, en employant toujours le même amaigrissant, et qu'il ne permet pas de comparer plusieurs argiles différentes.

Il est souvent difficile d'obtenir un même retrait pour les différentes masses composant un seul et même objet, cas qui se présente lorsqu'il s'agit de recouvrir des carreaux ou des motifs de décoration architecturale avec une couche colorée. Il ne suffit pas que le retrait total des différentes masses soit exactement le même, il faut encore que le retrait à la dessiccation et le retrait à la cuisson aient la même valeur pour chaque masse. Pour déterminer le retrait de chaque masse isolée, on façonne de petites briques d'essai, comme il a été décrit page 121, en ayant bien soin d'employer la quantité d'eau exactement nécessaire. Ces briques étant séchées, puis cuites, on les mesure au dixième de millimètre à l'aide d'un pied à coulisse. Si l'on se sert d'un moule exactement construit, cette façon de faire est beaucoup plus exacte que celle qui consiste à tracer des points de repère, séparés par une distance connue, sur la surface des briques.

S'il s'agit de carreaux fabriqués par pression à sec, on prépare des plaques d'essai à l'aide de la presse hydraulique servant au travail en grand ; ces plaques doivent être longues et relativement étroites. Si l'on constate que le retrait est inégal, on doit modifier la composition de l'un des deux mélanges. Dans la plupart des cas, on modifie la masse employée en plus faible quantité en changeant les proportions et en lui ajoutant divers amaigrissants (quartz, chamotte poreuse ou chamotte compacte), jusqu'à ce que son retrait soit devenu égal à celui de la masse principale.

Il est encore plus difficile de trouver le mélange exact, lorsque les masses ne doivent pas seulement s'accorder au point de vue du retrait, mais encore au point de vue de la vitrification commençante sous l'effet

d'une même cuisson, comme c'est le cas pour les carreaux céramiques. Le principal moyen dont on dispose pour modifier le point de vitrification est une diminution ou une augmentation de l'addition de feldspath. De longues séries d'essai sont souvent nécessaires avant que deux masses différentes s'accordent parfaitement sous tous les rapports.

Pour les glaçures et les engobes, il est important de maintenir au degré reconnu comme le plus convenable la teneur en matières sèches. L'essai se fait très simplement : on détermine une fois pour toutes le poids d'un flacon rempli de barbotine de glaçure ayant la consistance nécessaire. Par la suite, pour s'assurer que la barbotine employée est convenable, on remplit le même flacon et on le pèse ; on voit tout de suite si la barbotine doit être épaissie ou diluée pour l'amener à la richesse convenable. On peut aussi employer un aéromètre, mais ce moyen est inexact, surtout pour les masses d'engobes très épaisses, en raison de la grande résistance opposée par la bouillie aux libres mouvements de l'appareil.

Il est bien évident que le poids normal de chaque glaçure doit être spécialement établi, la densité des glaçures étant très variable suivant la nature de leurs constituants : oxyde de plomb ou argile, sable, feldspath et craie.

Si l'on veut déterminer le poids de glaçure sèche contenu dans un litre de barbotine, on se sert de l'appareil de Herzog. Cet appareil se compose de deux flacons, l'un vide et l'autre partiellement rempli de grenaille. Le premier plein d'eau pèse exactement autant que l'autre qui lui sert de tare. Pour déterminer le poids de matière sèche contenu dans la bouillie, connaissant la densité de la glaçure sèche, on remplit le flacon vide avec de la bouillie et l'on établit la différence de poids avec le flaçon à grenaille. Cette différence étant représentée par g et s étant la densité de la glaçure sèche, le poids de glaçure solide contenu dans le flacon est donné par la formule $m = \frac{g \times s}{s - 1}$. Supposons que la densité de la glaçure soit égale à 2,5 et que le flacon rempli de bouillie pèse 63 gr. de plus que le flacon tare. La quantité de matière sèche est égale à $\frac{63 \times 2{,}5}{2{,}5 - 1} = 105$ gr. Le flacon ayant une capacité de 200 cm³ par exemple, un litre de bouillie contient $\frac{1000}{200} \times 105 = 525$ gr. de glaçure sèche.

b) *Cuisson.* — On pourrait croire qu'il suffit que la température du four ait atteint un point déterminé, à un moment donné, pour que la charge soit cuite et qu'il suffit, par suite, de mesurer la température obtenue dans le four. Il n'en est cependant nullement ainsi. Les modifications s'effectuant dans la masse argileuse et produisant d'abord la cuisson et ensuite la vitrification ne sont nullement liées à l'obtention d'une température maxima déterminée. Ce sont surtout les quantités de chaleur fournies au contenu du four avant que la température maxima soit atteinte qui entrent en ligne de compte, ainsi que cela a été expliqué au

sujet de la détermination du point de fusion. Par un chauffage prolongé à température peu élevée, on peut obtenir le même résultat que par un chauffage plus intense pendant un temps plus court. Dans un four donné, et dans des conditions déterminées de tirage et de chauffage avec un même combustible, la température maxima atteinte pendant la cuisson de la charge est toujours la même. Mais si l'une des conditions indiquées vient à se modifier, si l'on change le tirage, si l'on emploie un autre combustible ou si l'on chauffe plus lentement ou plus rapidement, de telle façon que la durée de cuisson se trouve changée, la température maxima nécessaire pour une cuisson complète se trouvera elle aussi changée. Ce serait, par suite, une erreur grossière de vouloir s'assurer que la cuisson est achevée en se basant sur les indications d'un pyromètre. Cette remarque s'applique également aux pyroscopes constitués par des alliages métalliques de différentes fusibilités. Ces alliages, tels que ceux de Prinsep, par exemple, que l'on trouve indiqués dans tous les manuels ne sont d'ailleurs que bien rarement employés dans l'industrie céramique.

La constatation des faits qui précèdent a conduit les fabricants eux-mêmes à rechercher un procédé indiquant que la cuisson est obtenue et tenant compte des propriétés des produits à cuire. Dans les fabriques de porcelaine, on employait dans ce but des montres fusibles, constituées par un mélange de glaçures de composition déterminée, dont la fusion indiquait que le degré de cuisson désiré était obtenu. La composition de ces mélanges n'étant pas chimiquement définie, leur emploi ne pouvait être généralisé et il était impossible de comparer les résultats obtenus dans une fabrique avec ceux d'une autre. De plus, ces montres étaient trop peu fusibles pour servir à contrôler la cuisson des briques ordinaires. Bien qu'on ait préparé dans ce but des montres à base d'oxyde de plomb, leur emploi ne put se généraliser.

La solution pratique de cette question n'a été fournie que par les cônes de Seger, qui ont trouvé un large emploi dans l'industrie céramique dès leur apparition, ce qui prouve qu'ils répondaient exactement à un besoin général. La composition de ces cônes, indiquée page 110, montrent qu'ils forment une série continue, dont les points de fusion comprennent toute la gamme des degrés de cuisson que l'on peut rencontrer dans l'industrie céramique, depuis les plus faibles jusqu'aux plus élevés. Les cônes de Seger ne sont pas destinés et ne doivent pas être employés pour indiquer la température en degrés centigrades régnant à un moment donné au point où ils sont placés. Ils ne doivent servir qu'à mesurer l'action de la chaleur sur l'argile, les glaçures, les couleurs vitrifiables, action qui ne peut être exprimée en degrés centigrades.

Les cônes de Seger employés dans les diverses branches de l'industrie céramique sont les suivants :

Couleurs vitrifiables et lustres, n°s 022 à 010 ;

Produits de briqueterie préparés à l'aide d'argiles renfermant de la chaux et du fer, carreaux pour poêles et analogues, n°s 015 à 01 ;

Produits de briqueterie préparés à l'aide d'argiles pauvres en chaux et

en fer, grès commun, carreaux et produits analogues, n°s 1 à 10;

Grès recouverts d'une glaçure au sel marin ou à la glaise, n°s 3 à 12;

Cuisson de la faïence blanche, n°s 1 à 10;

Application de la couverte sur la faïence, n°s 010 à 6;

Produits réfractaires, porcelaine, (ainsi que cuisson du ciment), n°s 10 à 20.

Les numéros plus élevés sont parfois employés pour la cuisson des briques de silice, pour la fusion des verres peu fusibles, etc. La limite supérieure des températures employées industriellement, si l'on fait abstraction du four électrique et du procédé alumino-thermique, correspond à la fusion du cône n° 26. Les cônes moins fusibles servent pour l'essai de fusibilité des argiles réfractaires et du quartz.

Il est essentiel que les cônes de Seger soient placés de telle façon qu'ils puissent être facilement observés de l'extérieur pendant la cuisson. De



Fig. 70. — Aspect des cônes de Seger fondus.

plus, on ne doit jamais employer un cône isolé mais plusieurs numéros successifs. La figure 70 montre l'aspect pris par les cônes fondus lorsque la cuisson est atteinte. On voit que le point de fusion du cône n° 5 a été dépassé et que celui du cône n° 6 a été juste atteint, tandis que les cônes n°s 7 et 8 sont restés debout et ont gardé leurs arêtes vives. Si l'examen du produit obtenu montre que la cuisson n'a pas été aussi avancée qu'on le désirait, on continuera à chauffer, la fois suivante, jusqu'à ce que la pointe du cône n° 7 soit recourbée jusqu'à son support. En procédant ainsi, on parvient vite à trouver le degré exact de cuisson à employer. Pour s'assurer que ce degré est atteint, il suffit ensuite de se servir de trois cônes choisis de telle sorte que le premier indique le commencement de la cuisson et montre que la fusion du second doit être observée avec la plus grande attention; le troisième cône doit rester debout, bien qu'un peu incliné et présentant des arêtes arrondies, pour témoigner que le degré de cuisson nécessaire n'a pas été dépassé.

Les cônes doivent être placés en deux endroits différents, au moins, d'une part dans la zone la plus chaude du four et de l'autre dans la partie où la charge reçoit la plus faible chaleur. Le degré de cuisson désiré étant déterminé à l'aide de cônes de Seger, on établit encore la limite supérieure qui ne doit pas être dépassée sans nuire aux produits et d'autre part la cuisson minima qui doit être atteinte. Les points où l'on doit placer les cônes de Seger varient suivant le mode de construction du four; si celui-ci est vertical, on les mettra en haut et en bas; s'il est horizontal, en avant et en arrière. Il est à remarquer que les cônes doivent toujours être posés à la même place pendant toutes les cuissons et qu'ils doivent être protégés du contact direct de la flamme. En général, les cônes de Seger s'inclinent tous du même côté au moment de la fusion ; pour les empêcher de tomber, on les fixe sur une plaque de terre réfractaire avec un peu d'argile humide. Le moment de la fusion peut toujours se déterminer avec exactitude. Le mieux est d'observer les cônes par un tube horizontal maçonné

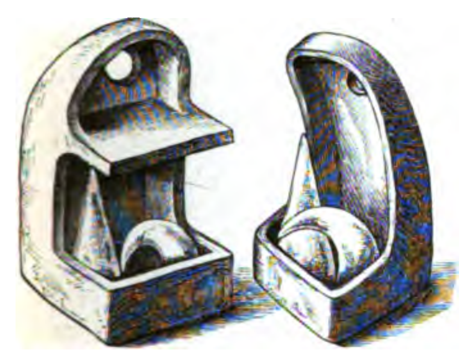




Fig. 71. — Disposition des cônes de Seger, suivant Heintz.



Fig. 72. — Disposition des cônes de Seger, suivant Henneberg.

dans la porte d'entrée ou par un canal particulier ménagé dans la paroi du four; l'observation est beaucoup facilité, lorsque ce canal est prolongé en haut sur une petite longueur au-dessus de l'endroit où se trouvent les cônes. Les tubes servant de regard sont fermés à leur partie antérieure par une plaque de mica. Pour faciliter l'introduction des cônes, on se sert des dispositifs indiqués par Heintz (fig. 71) ou par Henneberg (fig. 72). Le premier est utilisé lorsque les cônes doivent être introduits de haut en bas, tandis que le second est destiné à l'usage régulier.

Pour s'assurer que la cuisson est obtenue dans les fours à briques, on se sert souvent encore d'une jauge de forme particulière. Cette jauge (fig. 73) se compose d'une barre de fer de section carrée (15 à 20 mm. de côté) portant une division en demi-centimètres ; la partie inférieure *d*, qui n'est pas graduée, possède une longueur égale à l'épaisseur de la maçonnerie de la voûte. Une plaque ronde *c*, percée d'un trou carré et maintenue par les ressorts *b*, peut être déplacée tout le long de la barre. Pour effectuer une mesure, on enfonce la jauge à la partie supérieure du

four, par une ouverture ménagée à cet effet, jusqu'à ce que son extrémité inférieure rencontre une plaque posée sur la dernière couche des briques constituant la charge. La plaque *c* est alors glissée jusqu'à ce qu'elle rencontre la surface extérieure de la voûte du four, ce qui fait qu'elle vient fermer l'ouverture par laquelle passe la barre. Quand on retire la jauge, la plaque *c* conserve sa position grâce aux ressorts *b*. On lit sur la barre le nombre de centimètres correspondant au retrait subi par la charge du four et l'observation de la progression du retrait fournit une indication sur la marche de la cuisson. Le principal avantage de la jauge réside dans sa simplicité, car à l'aide d'une même jauge on peut contrôler la marche du retrait en de très nombreux points du four. Mais on sait que le retrait dépend souvent de la nature de l'argile et de la façon dont la cuisson est conduite. C'est ainsi que beaucoup d'argiles gonflent lorsqu'elles sont trop rapidement cuites ou qu'elles manquent d'air. D'autre part, les briques prennent plus de retrait quand l'argile est travaillée avec une consistance moindre, et inversement le retrait est diminué par l'emploi d'une plus forte proportion de sable. La jauge décrite plus haut peut être avantageusement employée à côté des cônes de Seger, mais elle ne saurait donner la certitude que la cuisson parfaite est atteinte.

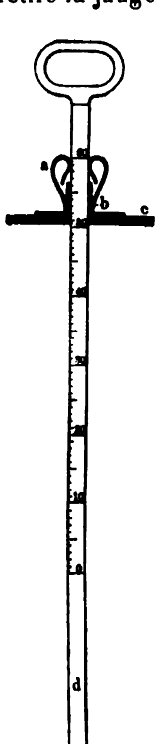


Fig. 73. — Jauge pour le contrôle de la cuisson dans les fours à briques.

Un autre procédé, très employé pour reconnaître que la cuisson est effectuée, est celui qui consiste à prélever des échantillons dans le four ; ces échantillons, confectionnés avec la même masse que les objets à cuire, sont disposés de telle façon qu'ils puissent être sortis du four par un regard à l'aide d'une grande pince. Cette façon de faire est très employée pour les carreaux, les tuyaux en grès et tous les produits de l'art du potier. On la combine souvent avec l'usage des cônes de Seger, de façon à s'assurer par deux moyens indépendants l'un de l'autre que le degré de cuisson nécessaire est bien atteint.

Analyse des produits de la combustion. — Une composition déterminée des gaz de foyer est nécessaire pour que les produits cuits possèdent la coloration désirée. La coloration rouge communiquée par l'oxyde de fer à l'argile cuite est d'un éclat particulièrement beau lorsque l'atmosphère du four est restée oxydante pendant toute la durée de la cuisson. Une flamme fortement oxydante n'est pas nécessaire pour les argiles cuisant en jaune ; dans certains cas, il est même préférable d'opérer la cuisson dans une atmosphère réductrice, tout au moins pendant un certain temps, afin de détruire les sulfates. Lorsqu'on chauffe à la houille, les gaz du foyer contiennent toujours de l'acide sulfureux qui s'oxyde

partiellement à l'état d'acide sulfurique pendant la cuisson. Au contact de cet acide, les argiles calcaires se recouvrent superficiellement d'un dépôt blanchâtre de sulfate de calcium qui nuit à l'aspect des produits cuits. Par l'action d'une atmosphère réductrice, on parvient à décomposer le sulfate de calcium, à retransformer l'acide sulfurique en acide sulfureux et à éliminer celui-ci à l'état gazeux. L'allure réductrice est employée en outre pour donner aux argiles ferrugineuses une coloration foncée et former à leur surface une pellicule fondue et résistante. Cette pellicule se produit, parce que le protoxyde de fer constitue un fondant beaucoup plus énergique que l'oxyde de fer. En réduisant l'oxyde à l'état de protoxyde à la surface des objets, on parvient par suite à les recouvrir d'un enduit complètement vitrifié que l'on voit, par exemple, à la

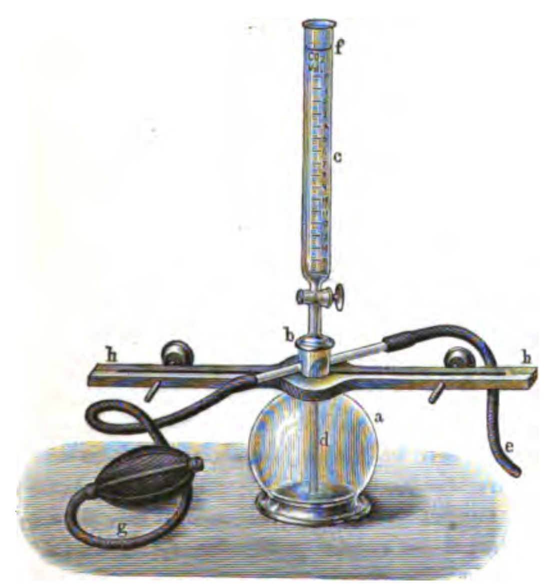


Fig. 74. — Appareil de Cramer pour le dosage du gaz carbonique dans les gaz de foyer.

surface des tuyaux en grès. S'il est nécessaire d'atteindre une température très élevée, les gaz ne doivent pas renfermer un excès d'air trop considérable et leur composition doit toujours être très rapprochée de la neutralité.

Il résulte de ce qui précède qu'il est souvent nécessaire d'analyser les produits de la combustion dans les fours de l'industrie céramique. Les méthodes d'analyse des gaz de ce genre ont été déjà décrites dans le premier volume de cet ouvrage, auquel nous renverrons. Lorsqu'il ne s'agit que de doser le gaz carbonique, ce qui est le cas le plus fréquent, on peut employer l'appareil de Cramer, remarquable par sa simplicité et sa commodité, bien qu'il donne une exactitude suffisante. Cet appareil se compose (fig. 74) d'un récipient *a* de 100 cm^3 de capacité portant deux tubes

latéraux pour l'introduction du mélange gazeux et un tube gradué en dixièmes de cm^3 c, pour la lessive de soude. Le tube gradué est soudé au bouchon en verre creux et rodé qui ferme le ballon a. La paroi du bouchon est percée de deux trous correspondant exactement aux tubes latéraux; un de ces trous porte intérieurement un petit tube d, sur lequel est fixé un tuyau de caoutchouc plongeant jusqu'au fond du récipient a. L'un des tubes latéraux est relié avec la prise de gaz dans le four ou la cheminée, l'autre avec une poire aspirante en caoutchouc g ; lorsque les trous du bouchon se trouvent bien en face des deux tubulures, on peut aspirer les gaz dans le récipient a en manœuvrant la poire g. Au bout d'une minute environ, on peut être certain que l'air est complètement déplacé et que le récipient est rempli de gaz. On isole alors ce récipient de l'atmosphère en tournant légèrement le bouchon b. Avant de commencer un essai, le tube gradué e est rempli jusqu'au trait f de lessive de soude de densité 1,25. Le récipient a étant rempli de gaz et fermé par rotation du bouchon, on laisse couler la lessive en ouvrant le robinet. Elle coule d'abord rapidement, puis goutte à goutte ; on ferme le robinet dès qu'il s'est écoulé 3 ou 4 secondes sans qu'il tombe de goutte, puis on lit le niveau du liquide Le nombre de centimètres cubes lus indique le nombre de centimètres cubes de gaz carbonique contenus dans 100 cm^3 de gaz. La graduation tient compte de ce que l'air du récipient est légèrement pressé par le poids de la colonne de lessive. Pour cela, on remplit l'appareil d'air exempt d'acide carbonique et le tube de lessive de soude, puis on ouvre le robinet ; il s'écoule une petite quantité de lessive en raison de la compression de l'air. Cette quantité dépend théoriquement de la température et de la pression barométrique, mais, comme en pratique ces facteurs ne varient que dans d'étroites limites, on peut la considérer comme constante. Le point jusqu'auquel s'abaisse la lessive avec de l'air pur est pris comme point de départ de la graduation. Pour éviter les variations de température, l'appareil ne doit être saisi que par les poignées en bois h,h ; il est encore préférable de le maintenir dans l'eau pendant la durée de l'expérience.

Le dosage de la vapeur d'eau ne présente généralement aucun intérêt dans l'analyse des produits de la combustion. Il n'en est pas de même pour les fours de l'industrie céramique, car dans les fours à marche continue ces produits gazeux servent à échauffer les objets qu'il sera nécessaire de cuire ultérieurement. Si ces gaz renferment trop de vapeur d'eau, celle-ci revient à l'état liquide, par suite du refroidissement, et se condense sur les objets à échauffer. Pour éviter les taches qui en résulteraient, le contenu des parties du four récemment chargées doit être chauffé à l'aide d'un dispositif particulier, jusqu'à ce que la vapeur d'eau contenue dans les gaz ne puisse plus se condenser à son contact. La température qu'il est nécessaire d'atteindre pour obtenir ce résultat dépend précisément de la quantité de vapeur d'eau contenue dans les gaz. En pratique, on se contente d'établir expérimentalement à quelle température la charge doit être échauffée dans les conditions du travail, puis on mesure la tempéra-

ture régnant dans les chambres à échauffer à l'aide de thermomètres spéciaux. Le dosage de la vapeur d'eau dans les produits de la combustion est un travail qui exige beaucoup de soins et de précautions pour fournir des résultats à peu près certains. Si l'on se contentait d'aspirer un volume assez grand de gaz, en un temps relativement court, à travers un tube garni de chlorure de calcium, on verrait que ce tube ne retient qu'une faible partie de la vapeur d'eau ; la majeure partie est entraînée par l'air et le reste se condense dans les tubes d'arrivée. Si l'on veut obtenir un dosage satisfaisant de l'eau, on doit procéder comme il suit :

Pour aspirer les gaz de la cheminée, on emploie comme aspirateur un flacon en verre de 8 à 10 litres de capacité muni d'un bouchon à deux trous ; un tube recourbé par en haut plonge jusqu'au fond du flacon, tandis qu'un second tube ne fait que traverser le bouchon. On dispose en outre un thermomètre à la partie supérieure du flacon. Le flacon étant rempli d'eau, on verse de la paraffine fondue sur le bouchon pour assurer la parfaite étanchéité des joints, puis on fixe des tuyaux de caoutchouc sur

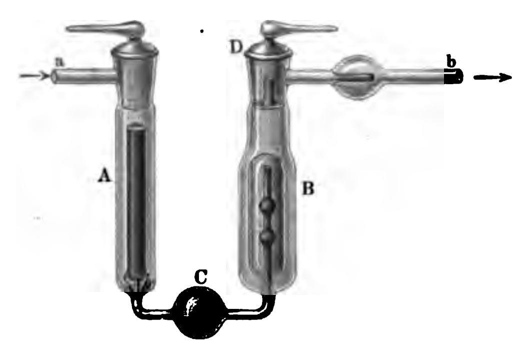


Fig. 75. — Appareil de Schmitz pour l'absorption de la vapeur d'eau.

les deux tubes de verre. Le tuyau fixé sur le tube le plus long porte une pince à vis et se prolonge par un tube vertical assez long pour permettre de siphonner l'eau du flacon. Le tube court est relié, à l'aide d'un bout de tuyau de caoutchouc, à l'appareil servant à l'absorption de la vapeur d'eau. Cet appareil étant lui-même relié à un tube pénétrant assez avant dans la cheminée, la quantité de gaz passant à travers l'appareil correspond exactement au volume d'eau s'écoulant du flacon.

Les tubes à chlorure de calcium ne permettant pas d'obtenir une dessiccation parfaite de l'air, même lorsque celui-ci circule lentement, on se sert de préférence de l'appareil de Schmitz.

La branche A de cet appareil (fig. 75) contient un bâton d'acide phosphorique vitreux et la branche B de l'acide sulfurique concentré, que l'air venant de *a* est obligé de traverser en petites bulles, grâce à une disposition particulière. Le bâton A est posé sur un petit tétraèdre en platine afin d'éviter qu'il n'obstrue le passage des gaz ; l'acide phosphorique visqueux qui se forme se rassemble dans la boule C. La voie du robinet D

possède une forme particulière, qui évite l'entraînement de gouttelettes d'acide sulfurique.

Le flacon aspirateur est pesé avant et après l'expérience de façon à connaître le volume de gaz ayant traversé l'appareil. On doit tenir compte de la température régnant dans le flacon et ramener le volume gazeux à 0°. La température que les gaz peuvent avoir dans la cheminée n'entre pas en ligne de compte pour ce calcul La vitesse d'aspiration se règle au moyen de la pince à vis ; il est bon qu'elle ne dépasse pas 2 à 3 litres par heure. On ralentit l'écoulement de l'eau en la faisant sortir par un tube étiré en pointe fine.

Pour aspirer les gaz, on doit se servir d'un tube en verre et non en métal, car il s'y condense toujours un peu d'eau. A la fin de l'expérience, on retire le tube de la cheminée, on le chauffe sur une flamme et l'on aspire de l'air sec que l'on fait passer à travers l'appareil à absorption. Cette opération devant être faite sur les lieux mêmes, il n'est pas facile de l'exécuter sans pertes.

Réglage du tirage. — Si l'analyse a montré que l'atmosphère des



Fig. 76. — Indicateur de tirage de Scheurer-Kestner.

fours ne possède pas les propriétés désirées, on peut la modifier d'une part en changeant la quantité de combustible brûlée dans un temps donné et de l'autre en réglant convenablement l'accès de l'air nécessaire à la combustion. Pour savoir à tout moment si la quantité d'air introduite reste la même, on mesure le tirage, c'est-à-dire qu'on détermine la différence existant entre la pression de l'air extérieur et celle des fours, des carneaux ou de la cheminée. Pour que la mesure du tirage remplisse son but, elle doit toujours s'effectuer au même endroit, si le foyer est fixe, ou à la même distance du foyer allumé, si celui-ci est déplacé à chaque opération, comme dans les fours annulaires.

Le dispositif le plus simple pour la mesure du tirage est un tube de verre en U rempli d'un liquide coloré quelconque ; l'intensité du tirage s'exprime en colonne d'eau et en millimètres. Si l'on emploie un autre liquide, pour éviter les anneaux colorés que laisse l'eau en s'évaporant, on doit multiplier la différence de niveau constatée par la densité de ce liquide.

Cet appareil simple est souvent insuffisant comme exactitude, car il est

difficile de lire ses indications avec une approximation de plus d'un millimètre, et pour la cuisson de produits particulièrement sensibles, il peut être nécessaire de maintenir le tirage dans de très étroites limites, entre o et 1 mm. par exemple. On a par suite imaginé différentes dispositions permettant d'augmenter la précision de la mesure. La figure 76 représente l'indicateur de tirage imaginé par SCHEURER-KESTNER et perfectionné par ARON.

Cet appareil se compose essentiellement d'une boîte métallique, dont l'espace intérieur est en relation avec un tube de verre incliné visible sur la face antérieure. Ce tube a une pente de 10 o/o ; il communique par sa partie supérieure avec l'air extérieur tandis que sa partie inférieure est engagée dans un presse-étoupe formant joint hermétique. Une échelle disposée au-dessus du tube permet de lire le niveau du liquide. L'appareil est rempli de pétrole coloré jusqu'au point zéro de la graduation. On le place dans une position exactement horizontale à l'aide des vis de niveau *aa* et du niveau d'eau *b*. L'espace libre au-dessus du pétrole étant mis en communication avec la partie du four dont on veut connaître le tirage, au moyen de la tubulure *d*, du robinet *e* et du tuyau en caoutchouc, il se fait un vide partiel au-dessus du pétrole. Le niveau du liquide dans le tube de verre indique l'intensité du tirage.

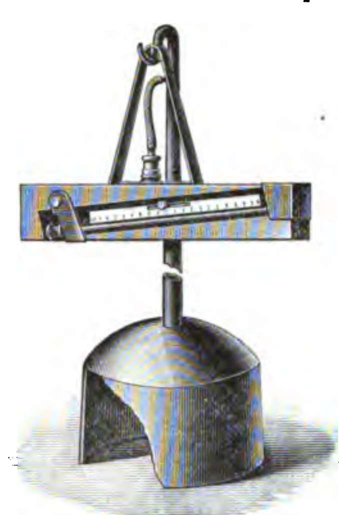


Fig. 77. — Indicateur de tirage modifié par Seger et Cramer.

Cet appareil a été modifié par H. SEGER et E. CRAMER pour les besoins de l'industrie céramique. Pour obtenir que l'indicateur soit toujours horizontal, il est suspendu par un étrier à un crochet portant un couteau à arête vive. Ce dispositif permet de placer très facilement l'appareil sur les fours annulaires. Au lieu d'une cloche ordinaire, on place sur le trou de chauffage sur lequel le tirage doit être mesuré une cloche portant un tube de fer (fig. 77). Ce tube porte une tubulure sur laquelle vient se fixer le tuyau de caoutchouc relié à l'indicateur de tirage. L'appareil est suspendu au crochet terminant le tube. Comme l'évaporation de petites quantités de liquide est inévitable, l'échelle est disposée pour pouvoir être déplacée et réglée.

Pour éviter la lecture dans un tube incliné qui n'est jamais aussi exacte que dans un tube vertical, SEGER augmente la sensibilité de l'appareil par un autre moyen. La partie essentielle de son indicateur de tirage est un tube de verre de diamètre bien régulier A recourbé en U (fig. 78), qui se termine à ses deux extrémités par deux récipients plus larges et d'égal diamètre B et C.

Ce tube en U est rempli avec deux liquides non miscibles possédant presque la même densité, de telle façon que la surface de séparation se trouve en X, au-dessous de la partie élargie. Les deux branches élargies B et C sont munies d'un bouchon de caoutchouc livrant passage à un petit tube courbé à angle droit, mais ne plongeant pas dans le liquide. L'un de ces tubes B est mis en communication par un tuyau de caoutchouc avec l'enceinte dont on veut mesurer la dépression, tandis que l'autre C communique avec l'atmosphère. Si l'on avait à mesurer une faible pression, on ferait la connexion en sens inverse. L'appareil est installé verticalement à proximité du point d'observation, puis le point zéro de l'échelle est amené au niveau de la surface de séparation des deux liquides. Dès que la communication avec le carneau ou la cheminée est établie, on constate un faible déplacement du niveau des liquides dans les grandes branches; ce déplacement se fait sentir sur la surface X avec une intensité multipliée par le rapport existant entre la section de la partie élargie et celle de la partie étroite du tube en U. Si la section du petit tube est 20 fois plus petite que celle des récipients supérieurs, une variation de niveau de 1 mm. se traduira par un déplacement de 20 mm. de la surface X. On peut ainsi reconnaître nettement de très faibles différences de pression et l'indicateur est d'autant plus sensible que la différence des sections est plus grande et que les densités des deux liquides sont plus rapprochées.



Fig. 78. — Indicateur de tirage de Seger.

L'échelle D peut être déplacée, afin de remédier à l'évaporation des liquides et de pouvoir nettoyer l'appareil et le remplir à nouveau quand il est souillé de poussière. Cet indicateur de tirage est surtout employé quand on peut l'établir contre un mur à poste fixe, à proximité des foyers de chaudières ou des fours fixes ou encore lorsque la mesure se fait dans la cheminée.

L'appareil construit par A. Démichel (fig. 79) se compose d'un manomètre à tube incliné, dont les deux extrémités sont reliées à un tube de Darcy, complété par un ajutage statique de Ritter. Ce dernier ramène à l'unité le coefficient de tarage de l'instrument, de sorte qu'on peut l'employer comme un véritable étalon, à l'aide duquel se détermine la vitesse en appliquant la formule de Torricelli, étendue aux gaz par Bernoulli. L'ajutage de Darcy est formé d'un tube dont l'orifice est ouvert perpendi-

culairement au courant du fluide à mesurer et d'un autre tube dont l'orifice est ouvert parallèlement à la même direction. Le premier est relié par un tuyau en caoutchouc à la cuvette du manomètre et le second à l'extrémité libre du tube de verre. Si maintenant on plonge le système des ajutages Darcy-Ritter dans un gaz en mouvement, le tube ouvert perpendiculairement au courant reçoit la pression vive, tandis que l'autre continue à fournir la pression hydrostatique, et le niveau dans le manomètre se déplace d'autant plus que la pression vive est plus forte et la variation du niveau lui sert de mesure.

On calcule la vitesse qui correspond à la pression au moyen de la formule : $v = \sqrt{2gh}$, dans laquelle il faut exprimer h en hauteur de la colonne gazeuse équivalente à celle du liquide, en tenant compte de la température. Si l'on désigne par h la dénivellation dans le manomètre,

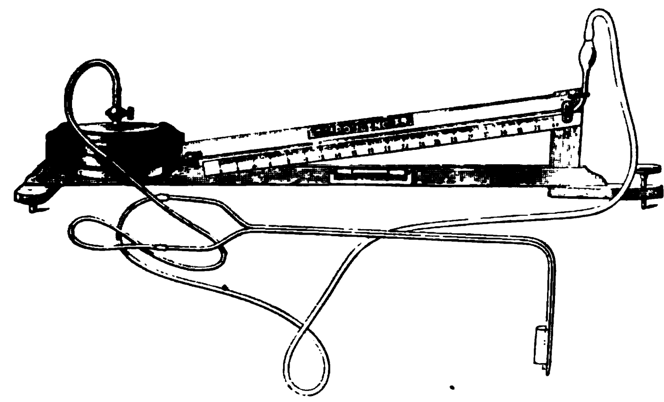


Fig. 79. — Appareil de Démichel pour la mesure de la vitesse du tirage.

par D la densité du liquide employé dans ce dernier, par t la température du gaz qui s'écoule, par d_0 la densité de l'air à 0° ($d_0 = 0{,}001293$) et par α le coefficient de dilatation du gaz ($\alpha = 0{,}00307$) on aura alors :

$$v = \sqrt{2\,g\frac{h\text{D}\,(1 - \alpha t)}{d_0}}$$

Si, par exemple, le manomètre renferme de l'eau, on aura D = 1 ; si on admet en outre que la température du gaz soit égale à 15° et qu'on obtienne une différence de niveau $h = 0{,}02$ m., on obtiendra :

$$v = \sqrt{2 \times 9{,}81\,\frac{0{,}02\,(1 + 0{,}00367 \times 15)}{0{,}001293}} = 126{,}52$$

$$\sqrt{h} = 17{,}84 \text{ m.}$$

L'eau mouillant mal le verre, il est préférable de faire usage dans le manomètre d'alcool coloré. Admettons, dans ce cas :

$\text{D} = 0{,}835$ $t = 20°$ et $h = 0{,}025$ m.

On aura alors :

$$v = \sqrt{2 \times 9{,}81 \, \frac{0{,}025 \times 0{,}835 \, (1 + 0{,}00367 \times 20)}{0{,}001293}} = 15{,}49 \text{ m.}$$

Lorsqu'on opère sur des conduits à grande section, il est indispensable de déterminer la vitesse du gaz en différents points, parce qu'il arrive fréquemment que des coudes ou des obstacles trop voisins donnent lieu à des irrégularités très importantes dans la répartition des filets fluides et on prend ensuite la moyenne des résultats fournis par les différentes déterminations.]

On emploie aussi des indicateurs de tirage construits comme les manomètres ; le tirage est indiqué par le déplacement d'une aiguille sur un cadran divisé. Ces appareils permettent une lecture facile et peuvent



Fig. 80 et 81. — Indicateur de tirage enregistreur d'Obel.

être installés à n'importe quelle distance. L'indicateur de tirage d'Obel (fig. 80 et 81) est basé sur ce principe. Il est muni d'un dispositif enregistrant automatiquement le tirage, qui indique le tirage à un moment quelconque et qui permet de se rendre compte même ultérieurement de toutes les irrégularités qui ont pu se produire.

Cet appareil est établi sur une cloche *a* de 185 mm. de diamètre et porte une aiguille indicatrice sur chaque face ; l'une (fig. 80) indique l'intensité du tirage à tout instant, tandis que l'autre enregistre continuellement le tirage sur une feuille de papier faisant un tour en 12 heures (fig. 81). La figure 82 montre la disposition d'une feuille de contrôle. Les cercles numérotés de 1 à 10 indiquent le tirage en millimètres d'eau, tandis que les traits transversaux marquent le temps en heures et quarts d'heure. La ligne noire et large reproduit le tracé de l'aiguille. Les

points gras à droite de cette ligne proviennent de la diminution qu'éprouve le tirage lorsqu'on lève la cloche de chauffage, pour introduire du combustible. La position de ces points et leur étendue permettent de voir si les charges de combustibles ont été faites au moment voulu et combien de temps elles ont duré. Toutes les particularités de la conduite du chauffage sont rendues sensibles. C'est ainsi qu'on voit deux taches rapprochées à 4 heures 20 réunies par un trait plus large par suite de faibles variations. Ce signe provient de ce que le chauffeur a également reparti le combustible à l'aide d'un crochet et a ensuite chargé de nouveau le foyer. Le petit signe voisin de 6 heures montre que le chauffeur a voulu se rendre compte de l'état du feu avant de quitter son poste.

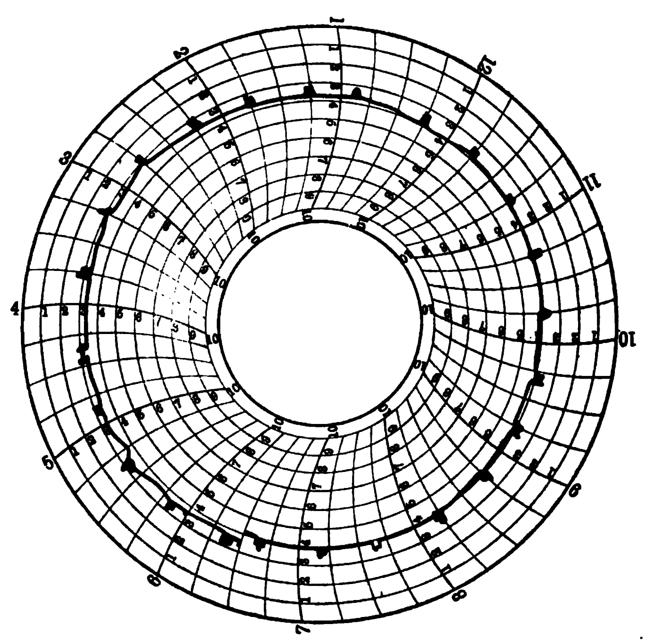


Fig. 82. — Reproduction d'une feuille de contrôle de l'indicateur de tirage d'Obel.

Pour se servir de l'appareil, on place la boîte sur son support, comme l'indique la figure, on ouvre le verre protecteur puis on coude l'aiguille à charnière. On dévisse le bouton retenant le bulletin enregistré ; on peut ensuite remonter le mouvement d'horlogerie qui devient apparent et placer un nouveau disque en ayant bien soin que le bouton passe exactement au milieu de la feuille. On fixe la feuille en l'appuyant fortement sur les deux pointes saillantes placées près du bouton, puis on rabat l'aiguille sur la feuille. On la garnit d'encre à l'aide d'un fil plongé dans une bouteille d'encre colorée; quelques immersions suffisent pour la garnir pour 12 heures. On place le disque de manière que la plume se trouve sur l'heure exacte en le faisant tourner à l'aide du pouce et de l'index appuyés à côté des pointes faisant saillie à travers le papier. L'appareil est alors

placé verticalement sur un trou de chauffage, 8 ou 9 rangées avant le foyer. L'aiguille visible sur la figure 80 indique le tirage existant et l'aiguille enregistreuse commence à fonctionner ; son départ est indiqué par un trait court qui forme tache. Le clapet *e* se trouvant sur le côté droit de l'appareil (fig. 81) doit être ouvert. Ce n'est qu'en cas de grande tempête qu'il doit être fermé car alors l'appareil travaille plus tranquillement. L'appareil ne doit pas être renversé pendant le transport. Lorsque les cloches de tirage sont par hasard fermés, l'appareil doit être aussitôt enlevé car les gaz, la chaleur et l'humidité qui s'échappent endommageraient le mécanisme.

Produits fabriqués. — L'essai des produits céramiques destinés à la construction s'effectue conformément aux conclusions de la Conférence internationale pour l'établissement de méthodes types pour l'essai des matériaux de construction. L'examen des briques et des pierres de construction artificielles ou naturelles est limité aux propriétés suivantes :

1° Forme extérieure et dimensions ;
2° Aspect de la surface et de la cassure ;
3° Densité apparente, densité réelle et degré de compacité ;
4° Résistance à l'écrasement ;
5° Résistance à la gelée ;
6° Perméabilité à l'eau ;
7° Teneur en sels facilement solubles, tendance à s'effleurir ;
8° Résistance à l'usure ;
9° Résistance à la striction ;
10° Résistance au choc ;
11° Résistance au feu ;
12° Résistance aux acides.

Pour les produits émaillés, il faut encore considérer la résistance de la glaçure aux agents atmosphériques et aux actions chimiques. En ce qui concerne ces essais, nous renverrons au chapitre suivant sur le verre et les glaçures.

1° Les irrégularités dans la forme ou les dimensions donnent souvent lieu à des réclamations de la part de l'acheteur. Les variations sont généralement acceptées dans certaines limites fixées par les usages locaux, auxquels il y a lieu de se reporter en cas de difficultés.

2° La surface doit être examinée aux points de vue de sa compacité et de son poli. Pour les briques de parement et les tuiles de toiture, la coloration entre aussi en ligne de compte ; la coloration des différentes livraisons faites pour une même construction ne doit pas présenter de différences sensibles. La cassure permet de reconnaître la structure de l'argile ; on voit si les grains sont fins ou gros, s'il y a des matières étrangères englobées ou des vides, et enfin si la cassure est à arêtes vives ou inégales. Une structure régulière est un indice d'une fabrication soignée. Lors de l'examen de la cassure, on ne doit pas négliger les fentes de

structure, car, bien qu'elles soient parfois très fines, elles diminuent beaucoup la valeur des briques.

3° Lors de la détermination de la densité apparente, de la densité réelle et de la compacité, il est bon, pour éviter toute confusion, de se servir des notations employées par l'Office d'essai des matériaux de Gross. Lichterfelde West, près Berlin. Ces notations sont les suivantes :

G poids du corps dans l'air ;
G' — sous l'eau ;
G_w — saturé d'eau ;
G'_w poids correspondant déterminé sous l'eau ;
J volume du corps ;
r densité apparente ;
s densité réelle ;
d degré de compacité.

La densité apparente r est le poids de l'unité de volume d'un corps, y compris les espaces creux qu'il contient. Elle s'obtient en divisant le poids du corps sec par son volume $r = \frac{G}{J}$. Il est à remarquer que la densité apparente est souvent confondue avec le poids spécifique. Pour déterminer la densité apparente, il faut donc peser une brique ou une pierre à l'état sec et déterminer ensuite son volume. Le volume ne peut se déduire des dimensions que lorsque le corps est parfaitement régulier. Si les fragments sont irréguliers, il faut mesurer ou peser l'eau qu'ils déplacent après avoir été saturés d'eau. La pesée de l'eau déplacée peut s'effectuer en déterminant la perte de poids que subit le corps saturé d'eau quand on le plonge dans l'eau par rapport à son poids (saturé d'eau) dans l'air. Cette perte de poids $G_w - G'_w$, exprimée en grammes, est égale au volume en centimètres cubes. Pour éviter d'avoir à peser le corps dans l'eau, ce qui est incommode et facilement inexact, on peut mesurer le volume d'eau déplacé. Le plus simple est de plonger l'échantillon dans un récipient gradué et d'observer de combien le niveau s'élève, mais ce procédé est peu exact en raison du grand diamètre que doit posséder le récipient. Pour éviter cet inconvénient, on se sert des voluménomètres déjà décrits pages 130 et suivantes, qui permettent une détermination exacte du volume.

Le poids spécifique est le chiffre qui indique le rapport existant entre le poids du corps et son volume, abstraction faite des espaces creux qu'il renferme. Pour les corps qui se laissent facilement et complètement imprégner de liquide et qui retiennent celui qu'ils ont absorbé, on opère comme il a été déjà décrit page 132. Mais ce moyen ne peut être employé pour les corps qui sont si poreux qu'ils perdent une partie de l'eau qu'ils ont absorbée dès qu'on les sort de celle-ci, ni pour les corps renfermant des pores fermés de tous côtés et dans lesquels l'eau ne peut pénétrer, comme c'est parfois le cas des objets en grès. Dans ce cas, la différence entre la densité réelle et la densité calculée au moyen du pouvoir d'absorption pour l'eau peut être très notable. Pour les corps de ce genre, la

densité réelle doit être déterminée sur la poudre obtenue en les broyant. La poudre est d'abord tamisée sur un tamis de 900 mailles au centimètre carré et ce qui ne passe pas est rejeté. A l'aide d'un tamis de 5 000 mailles, on élimine ensuite la poussière fine, qui rendrait la détermination difficile, en raison des petites bulles d'air qui adhèrent aux grains fins et qui ne peuvent être toujours éliminées par ébullition ou par le vide. La poudre, dont la grosseur est comprise entre celle de ces deux tamis, est assez fine pour se saturer de liquide en peu de temps. On la sèche jusqu'à poids constant un peu au-dessus de 100°, puis on la pèse. La détermination du poids spécifique s'effectue à l'aide des voluménomètres indiqués pour l'essai du ciment (p. 55 à 57). L'appareil le plus commode est celui de Erdmenger et Mann, amélioré par Cramer, tandis que le plus exact est celui de Meyer. Quand on emploie ce dernier, le volume de la poudre doit être compris entre 9 et 10 cm³, ce qui correspond à 24 ou 25 gr. de poudre de brique. Le quotient obtenu en divisant le poids de la poudre sèche par son volume réel donne la densité de la substance argileuse ou de la brique supposée exempte de pores.

Le degré de compacité est le rapport existant entre le volume occupé par la masse, supposée exempte de pores, et le volume occupé par les pores. Une brique dont la densité apparente est 1,700 et la densité réelle 2,649 a un indice de compacité égal à 1,700 : 2,649 = 0,642, ce qui signifie qu'un décimètre cube de brique renferme 642 cm³ de masse argileuse cuite et 358 cm³ de pores.

Dans beaucoup de cas, on se contente de déterminer le pouvoir absorbant pour l'eau des briques ou des produits céramiques, car cette indication est suffisante pour juger de leur compacité. Dans ce cas, on opère sur une grande quantité de briques (10 par exemple), de façon à obtenir des résultats moyens. On sèche 10 briques à 50° jusqu'à poids constant, puis on les pèse. On les plonge ensuite dans l'eau, d'abord partiellement pour qu'elles s'imbibent par capillarité, puis complètement. On détermine la quantité d'eau absorbée par pesées au bout de 24, 72, 96 et 144 heures. En général, la saturation est complète au bout de 96 heures.

Pour les briques et les pierres de construction, on désire souvent connaître, en plus du pouvoir absorbant, le temps qu'elles mettent à absorber cette quantité d'eau et surtout celui qui leur est nécessaire pour sécher complètement. Pour cela, on place dans l'eau 10 briques fortement séchées, puis on les pèse d'abord au bout de quelques heures, puis, après, tous les jours, pour déterminer la quantité d'eau absorbée. Lorsqu'elles sont parvenues à un poids constant, on les laisse sécher à la température ordinaire, en les pesant tous les jours. On constate qu'en général les briques séchées à l'air retiennent encore un peu d'humidité, 2 p. 100 environ. Cette proportion est assez variable suivant la qualité de l'argile et le degré de cuisson. Les agglomérés silico-calcaires retiennent généralement plus d'eau que les briques.

4° L'essai de résistance à l'écrasement est le plus important de tous ceux qu'on peut faire sur les briques de construction et, par suite, le plus

souvent exécuté. Comme une brique isolée peut facilement présenter des défauts en raison d'une circonstance fortuite de fabrication, on prend toujours la moyenne des résultats fournis par 10 à 12 briques. Ces briques sont choisies de manière à représenter la moyenne de la fabrication, en rejetant les briques insuffisamment cuites ou trop cuites. On fait souvent un essai sur les briques séchées à l'air et un autre sur les briques saturées d'eau, en utilisant pour ce dernier les briques qui ont servi à la détermination du pouvoir absorbant.

On commence par préparer des éprouvettes à peu près cubiques en sciant les briques en deux et en assemblant ces deux moitiés l'une sur l'autre avec un mortier de ciment de Portland pur Les deux sections

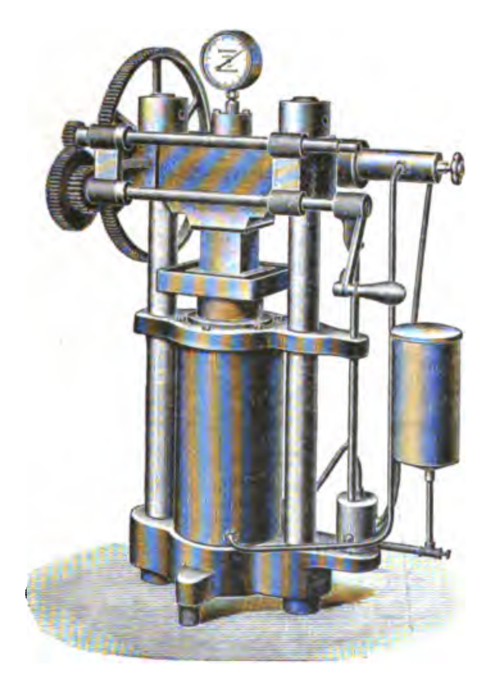


Fig. 83. — Presse hydraulique de 70 tonnes.

faites à la scie doivent se trouver du même côté du cube obtenu. Dès que le durcissement est suffisant, les deux faces destinées à être soumises à la pression sont égalisées et rendues parallèles à l'aide d'un enduit de ciment de Portland pur.

On procède pour cela de la façon suivante : sur un plateau parfaitement dressé, on pose une feuille de papier mouillée bien à plat, en évitant l'interposition de bulles d'air entre le plateau et le papier. On pose sur le papier une couche suffisante de mortier de ciment, puis on applique le cube de briques ; en l'appuyant légèrement, le cube prend une position horizontale en raison de son propre poids. Quand le durcissement est suffisant, on procède de même sur la face opposée. Les feuilles de papier

se détachent aisément de la couche de ciment. Il faut se garder de dresser les faces à la meule, car il est facile d'obtenir un résultat exactement contraire à ce que l'on désirait et de transformer une surface plane en surface gauche.

Les corps ainsi préparés sont séchés ou saturés d'eau suivant les conditions de l'essai.

S'il s'agit d'essayer des pierres naturelles, on prépare des cubes de dimensions convenables par sciage. Il ne faut pas les tailler au marteau et au ciseau, car cette façon de faire peut produire des fentes peu visibles ou désagréger la structure.

La résistance à l'écrasement des briques de la meilleure qualité et des pierres de construction peut être assez grande pour que la presse hydraulique de 30 tonnes décrite page 48 soit insuffisante. Dans ce cas, on se sert de la presse de 70 tonnes représentee par la figure 83. La pression est obtenue à l'aide d'un simple piston plongeur horizontal, mû par la manivelle visible en avant et à droite de la figure. Un tube transmet la pression au cylindre vertical de la presse dont le piston porte un plateau mobile articulé. L'autre plateau est fixe et fixé à la partie supérieure du bâti. La pompe travaille sans aucun choc ; chacun de ses mouvements complets correspond à un soulèvement de 1 cm. du plateau mobile. Pour pouvoir rapprocher rapidement les plateaux l'un de l'autre, sans exercer de pression, on se sert d'une petite pompe à main visible au-dessous du train d'engrenages. Cette pompe aspire l'huile dans le réservoir de droite et la refoule dans le cylindre de la presse. Lorsque le piston est assez soulevé pour que le corps mis en essai touche le plateau supérieur, on ferme le robinet placé à l'extrémité du cylindre horizontal et l'on tourne la manivelle fixée à l'extrémité de l'arbre supérieur. Le double train d'engrenages multiplie considérablement l'effort exercé. Lorsque le corps est écrasé, on lit la pression exercée sur le manomètre à aiguille. Pour faire redescendre le piston, on fixe la manivelle sur l'arbre inférieur (comme sur la figure). La multiplication est alors moindre et le mouvement du piston est notablement plus rapide que lorsqu'on fait tourner l'arbre supérieur. En ouvrant le robinet, le piston descend par son propre poids et chasse l'huile du cylindre dans le réservoir.

L'étanchéité du piston de la presse n'est pas obtenue par un cuir embouti, mais simplement par un ajustage exact dans le cylindre. Le liquide servant à transmettre la pression est de l'huile de ricin.

Toutes les presses d'essai doivent être contrôlées de temps à autre pour s'assurer de l'exactitude de leurs indications. Le procédé le plus simple est celui qui consiste à écraser à l'aide de la presse un certain nombre de petits cylindres en cuivre (crushers), à lire l'effort exercé par l'appareil et à mesurer la grandeur de la contraction permanente subie par le cylindre.

Si l'on connaît par avance la relation existant entre la contraction d'un cylindre isolé et la pression nécessaire pour la réaliser, on peut vérifier immédiatement les indications de la presse. La pression indiquée par le

manomètre doit être égale à la somme des pressions correspondant à l'écrasement de chaque cylindre.

L'avantage de ce mode d'épreuve, c'est qu'on peut vérifier les indications de l'appareil dans toute l'étendue de sa puissance, jusqu'à la limite supérieure. Il suffit pour cela d'écraser simultanément un nombre convenable de cylindres, régulièrement répartis autour du centre. La mesure de la contraction s'effectue facilement et sûrement à l'aide d'un palmer indiquant le centième de millimètre.

La contraction des cylindres de cuivre soigneusement confectionnés est si régulière qu'on n'a jamais constaté de variations plus grandes que l'erreur inhérente à la presse d'essai, + ou — 1 o/o. En outre, la contraction des cylindres est assez grande, dans les conditions de leur emploi, pour qu'il soit facile de la mesurer avec une exactitude suffisante.

Les crushers ordinairement employés ont 15 mm. de hauteur et 10 mm. de diamètre. Sous une charge de 5.000 kgs., leur hauteur diminue de 6,62 mm., sous une charge de 10.000 kgs. de 10,04 mm. et sous une charge de 25.000 kgs. de 11,40 mm.

La contraction d'un cylindre de cuivre ne dépendant pas seulement de l'importance de la charge qu'il supporte mais aussi, quoiqu'à un très faible degré, du temps pendant lequel il la subit, il est nécessaire de faire durer tous les essais à peu près le même temps, une demi-minute environ.

Les résultats les plus exacts sont obtenus en plongeant les cylindres dans l'huile avant l'essai ou, tout au moins, en huilant les surfaces pressées. Le seuli nconvénient de cette manière de faire, c'est qu'il est nécessaire d'essuyer toute trace d'huile avant de mesurer la hauteur des crushers.

Quand il s'agit d'essayer des matériaux de construction tout particulièrement résistants, tels que le grès pour constructions hydrauliques ou certaines roches naturelles : granit, basalte, etc., la presse de 70 tonnes n'est plus suffisante pour écraser des cubes de 12 cm. d'arête. On peut y remédier en opérant sur des cubes plus petits mais la comparabilité des résultats obtenus est diminuée. Il est préférable d'employer une presse plus forte, qui est également nécessaire lorsqu'il s'agit d'écraser de très gros échantillons. Ce cas se présente quand on veut opérer sur des blocs de maçonnerie de façon à déterminer la résistance de la maçonnerie complète, y compris les joints, et non celle des briques isolées. En outre, l'écrasement d'échantillons de grandes dimensions est nécessaire, quand il s'agit de l'essai de la résistance du béton ; les cubes employés dans ce dernier cas doivent avoir au moins 20 cm. d'arête et, de préférence, 30 cm. Pour ces applications, on se sert d'une presse hydraulique construite suivant les données de Martens.

Cette presse (fig. 84) permet de porter la charge jusqu'à 300.000 kgs. d'une façon tout à fait régulière, sans chocs. L'un des plateaux est monté sur une articulation sphérique de telle façon qu'il peut s'appliquer exactement sur la surface à presser.

Si l'on veut écraser des échantillons ayant moins de 30 cm. d'arête, on interpose des plaques de fonte représentées à côté de la presse, sur le sol.

5° L'essai de résistance à la gelée est nécessaire pour l'appréciation des matériaux de construction naturels ou artificiels, car, dans nos climats, la durée d'une maçonnerie dépend beaucoup de la résistance à la gelée des matériaux qui la composent. Les tuiles de toitures sont les plus exposées à la congélation.

Les briques à essayer sont saturées d'eau, puis exposées pendant 15 à 16 heures à un froid de — 15° et enfin dégelées dans l'eau à + 20°. Ces traitements successifs sont répétés 25 fois, puis on observe si les briques sont intactes ou si elles ont éclaté. Ceci fait, on détermine la résistance à l'écrasement, dans les mêmes conditions, des briques exposées à la gelée et d'un nombre égal de briques fraîches. La comparaison des résultats montre jusqu'à quel point les briques résistent à la gelée.

Dans les grands laboratoires d'essai, on se sert de machines à glace

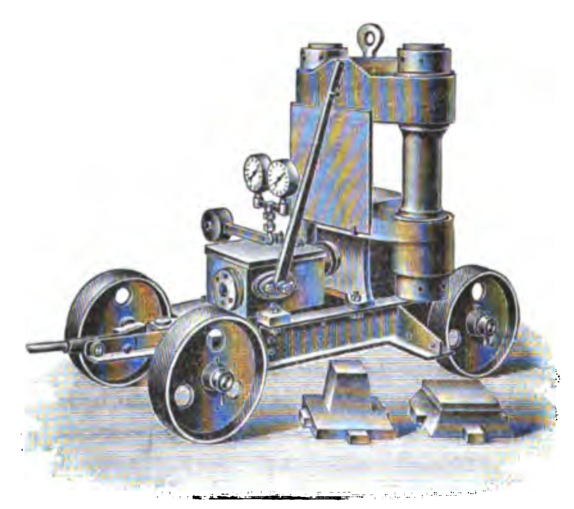


Fig. 84. — Presse hydraulique Martens.

pour la production du froid nécessaire. En l'absence de ce moyen, on emploie la glacière Belebubski, que la figure 85 représente en coupe longitudinale et la figure 86 en plan. Cet appareil consiste en une caisse de bois, recouverte extérieurement de feutre, dans laquelle on introduit deux autres caisses placées l'une dans l'autre. La caisse moyenne est également en bois et doublée intérieurement de fer blanc tandis que la caisse intérieure est en zinc. L'intervalle existant entre les deux premières caisses est rempli de sciure de bois, tandis que l'intervalle entre la seconde et la troisième renferme le mélange réfrigérant. Ce mélange se compose de trois parties de neige ou de glace finement concassée pour une partie de sel marin. La caisse intérieure est calculée pour pouvoir contenir 10 briques ; elle a 13 cm. de hauteur et 38 × 52 de surface.

La résistance des briques à la gelée est extrêmement variable. Il est à remarquer que dans certains cas, assez rares il est vrai, on peut observer

une augmentation de la résistance après plusieurs congélations; ceci est attribuable à la présence de substances hydrauliques, qui font prise au contact de l'eau et qui produisent un accroissement de la résistance des briques.

6° L'essai de perméabilité à l'eau est de la plus grande importance pour les tuiles de toiture. Ce serait cependant une erreur d'exiger qu'une bonne tuile soit complètement imperméable à l'eau. Un certain degré de porosité est désirable pour les tuiles, car elles doivent permettre le renouvellement de l'air humide ou vicié qui peut s'accumuler au-dessous dans les greniers. On a observé que les tuiles qui laissent passer un peu d'eau au début, mais cependant pas trop, montrent ensuite une grande résistance aux influences atmosphériques. Il est par suite important de connaître le degré de perméabilité à l'eau, c'est-à-dire le temps qui est nécessaire pour que l'eau traverse les briques. Parmi les divers procédés proposés dans ce but, le meilleur est celui de Ludwig dans lequel le résultat de l'essai n'est pas influencé par l'évaporation de l'eau à la surface de la brique.

On découpe dans les briques à essayer des disques ronds ayant environ 6 cm. de diamètre sur une face et seulement 5 cm. sur l'autre. Ces échantillons sont faciles à obtenir en cassant les briques, en régularisant leurs bords avec une pince coupante, puis en les usant à la meule. A l'aide de ciment de Portland pur, on mastique sur la face supérieure de l'échantillon un tube de verre de 5 cm. de diamètre, comme le montre la figure 87. Les parois latérales A de l'échantillon sont enduites d'un vernis épais, insoluble dans l'eau, de façon à éviter complètement l'évaporation. Le cylindre étant rempli d'eau sur une hauteur de 10 cm., on pose le tout sur un verre de diamètre convenable. On observe successivement le moment où la surface inférieure de l'échantillon paraît recouverte d'une rosée, celui où il se forme une goutte, et celui où elle tombe. Si la brique est très poreuse, on détermine la quantité d'eau qui la traverse en deux ou trois jours.

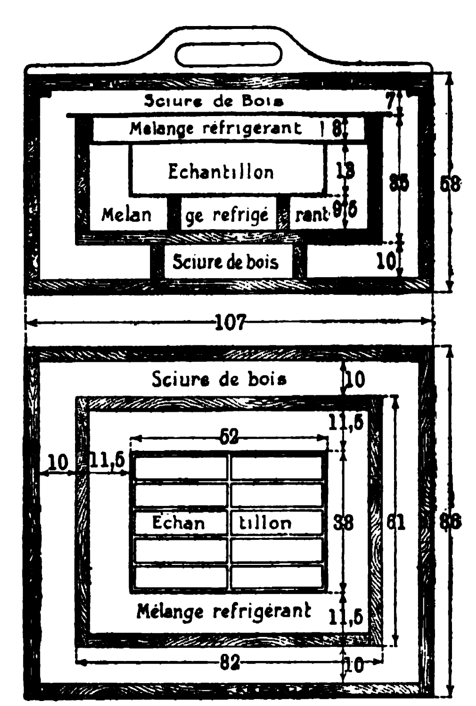


Fig. 85. — Glacière Belebubski; coupe longitudinale.
Fig. 86. — Glacière Belebubski; plan.

Quand on a constaté l'apparition de gouttes à la surface inférieure de

la brique, au bout de deux heures, par exemple, il faut bien se garder d'en conclure qu'elle se montrera perméable à l'usage. L'essai ne peut avoir pour but d'établir une démarcation nette entre les briques perméables et imperméables. Telle brique qui est imperméable dans les conditions ordinaires peut laisser passer un peu d'humidité dans certaines circonstances, quand la pression du vent est très forte, que l'inclinaison du toit est suffisante ou que la pluie a une durée anormale. Des tuiles complètement imperméables ne conviendraient pas pour les raisons déjà données et ne se trouvent d'ailleurs que bien rarement dans le commerce. L'essai a pour but de fournir une mesure du degré de perméabilité, indépendamment de toutes les circonstances accessoires. Par suite, l'échantillon doit être soumis à une épreuve beaucoup plus rigoureuse que celle qu'il aura à supporter dans l'usage réel, de même que les essais de résistance à l'écrasement et à la rupture sont bien plus sévères que ne l'exigent les conditions d'emploi pratique.



Fig. 87. — Dispositif pour l'essai de perméabilité des briques.

7° La recherche des sels solubles a déjà été décrite au sujet de l'argile (p. 98). Il n'est pas rare que les briques renferment des sels solubles, alors même que l'argile qui a servi à les fabriquer n'en renfermait pas. La formation de ces sels solubles est attribuable au soufre contenu dans les combustibles ; ce soufre se transforme en acide sulfureux qui s'oxyde au contact des briques incandescentes et qui forme des sulfates avec les bases de l'argile. La recherche des sels solubles dans les briques se fait exactement comme dans l'argile crue. Pour faciliter l'extraction des sels, la brique est finement pulvérisée.

La présence de sels solubles n'a pas toujours des conséquences nuisibles. Il arrive souvent que des briques renfermant des quantités sensibles de sels solubles ne se recouvrent pas d'efflorescences à l'usage, tandis que d'autres qui n'en renferment que de très faibles quantités présentent ce défaut à un degré prononcé. Il est par suite nécessaire d'examiner spécialement les briques à ce point de vue.

Le procédé le plus simple et le plus sûr est celui qui consiste à renverser un flacon plein d'eau distillée sur la brique à essayer (fig. 88). Le flacon plein étant tenu de la main gauche, on pose la brique sur le goulet avec la main droite, on la presse contre le flacon puis on retourne le tout. Avec un peu d'adresse, on ne perd pas une seule goutte d'eau.

Il est bon de placer la brique sur deux baguettes de verre appuyées sur les bords d'une cuvette en verre, de façon à recueillir les gouttes qui peuvent suinter à travers la brique. Après évaporation de l'eau, on retrouve les sels solubles au fond de la cuvette.

8° Une représentation numérique de la résistance à l'usure est d'une importance particulière pour les carreaux et les plaques destinés à servir

de revêtement ou à former un carrelage sur le sol. Pour se rendre compte de cette résistance, le corps à examiner chargé d'un certain poids est pressé contre un disque horizontal mis en rotation. Les figures 89 et 90 représentent l'appareil construit par Böhme pour cet usage. Il se compose d'un disque horizontal, en fer A, contre lequel est pressé l'échantillon en expérience B, au moyen du levier C chargé de 5 kgs. Ce disque est mis en mouvement à l'aide d'une manivelle ou d'une poulie et le nombre de tours qu'il fait est compté par une roue dentée F. Le disque est saupoudré de 20 gr. d'émeri de Naxos nº 3 avant l'essai, pour chaque série de 22 tours. Lorsqu'il a fait 22 tours complets, le rouleau H pénètre dans la rainure J, ce qui a pour effet de dégager l'embrayage K et la machine s'arrête. Dès qu'on a ajouté une nouvelle quantité d'émeri (20 gr.), on remet l'appareil en marche en soulevant le levier L. L'index G fait avancer la roue d'une dent à chaque tour. Le graissage se fait l'aide d'une burette en R, R_1 et en F et U. Au bout de 110 tours, l'échantillon en expérience est pesé de nouveau et la perte de poids est constatée. Ce traitement est répété à quatre reprises différentes, si bien que le disque fait 440 tours pour l'essai d'un échantillon. L'importance de l'usure est exprimée en centimètres cubes ; pour cela la perte de poids en grammes est divisée par la densité apparente.



Fig. 88. — Recherche des sels solubles dans les briques.

9° Pour les corps qui sont plutôt exposés à se rompre qu'à être écrasés, on détermine la résistance à la flexion ou à la rupture, au lieu de la résistance à l'écrasement. Ceci est particulièrement le cas des tuiles pour toitures et des carreaux pour revêtements. L'essai s'effectue comme il suit :

Sur une des faces des briques ou des plaques, on pose deux bandes transversales de ciment, de 1 cm. de largeur environ, laissant entre elles un espace libre de 30 cm. Sur la face opposée et au milieu des deux bandes précédentes, on met également une bande semblable. Quand le ciment a fait prise, on pose les bandes inférieures sur deux tranchants puis on charge la bande supérieure et on détermine le poids nécessaire pour amener la rupture. La résistance à la flexion est calculée en tenant compte de cet essai et des trois dimensions de la brique. Si l'on désigne par P la charge de rupture, par l l'écartement des points d'appui (portée) et par W le moment de résistance, la résistance à la flexion est donnée par la formule :

$$\frac{P.l}{4W}.$$

Pour une section quadrangulaire, le moment de résistance W est égal à :

$$\frac{b.h^2}{6}.$$

b étant la largeur de la section et h sa hauteur.

La formule ci-dessus devient donc :

$$\frac{\frac{P.l}{4.b h^2}}{6} = \frac{3 P.l}{2 b h^2}.$$

Elle exprime la résistance à la flexion (tension de flexion au moment de la rupture) d'un corps de section rectangulaire chargé en son milieu et librement appuyé.

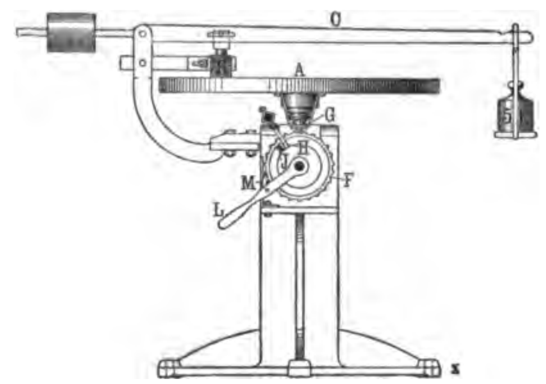


Fig. 89. — Appareil de Böhme pour l'essai de résistance à l'usure; élévation.

Le nombre déterminé pour la résistance à la flexion n'est pas absolu, il exprime une relation existant entre la charge et la surface, comme les résistances à la traction et à l'écrasement. Ordinairement, on exprime les dimensions en centimètres, et le poids en kilogrammes; la résistance à la flexion est par suite obtenue en kilogrammes par centimètre carré. En Angleterre et aux Etats-Unis, les indications de résistance sont données en livres (lb) par pouce carré (square inch). Les chiffres suivants permettent de convertir ces indications en mesures métriques :

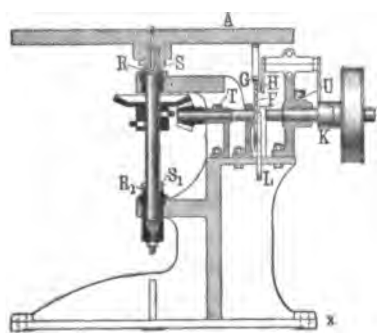


Fig. 90. — Appareil de Böhme ; coupe.

1 lb/square inch = 0,0703 kg. par cm^2 ;

1 kg. par cm^2 = 14,222 lb/square inch.

10° Les carreaux céramiques ne doivent pas seulement résister à l'usure, mais aussi aux chocs produits par la chute de corps lourds. Cet essai présente un intérêt tout particulier pour les tuiles de toitures. Pour l'effectuer, on se sert de l'appareil à chute de Martens (fig. 91 et 92). Il se compose essentiellement d'une potence, qui sert à maintenir le poids à une hauteur déterminée ; ce poids a la forme d'une poire. La potence est maintenue dans une position verticale par deux bras. La brique à essayer Z est placée horizontalement sur un lit de sable. En tirant sur le crochet E, on

fait tomber la poire qui pèse 500 gr., 1,2 ou 5 kgs., suivant le cas. Le poids de la poire doit être tel que sa chute d'une hauteur un peu inférieure ou un peu supérieure à 1 m. suffise pour briser l'échantillon.

La résistance de l'air pouvant être négligée dans ce cas, la force vive de la poire est égale au travail nécessaire pour soulever à la même hauteur un poids égal. Pour une poire de 2 kg. tombant de 0 m. 50, ce travail est d'un kilogrammètre, de même pour une poire de 1 kg. tombant d'un

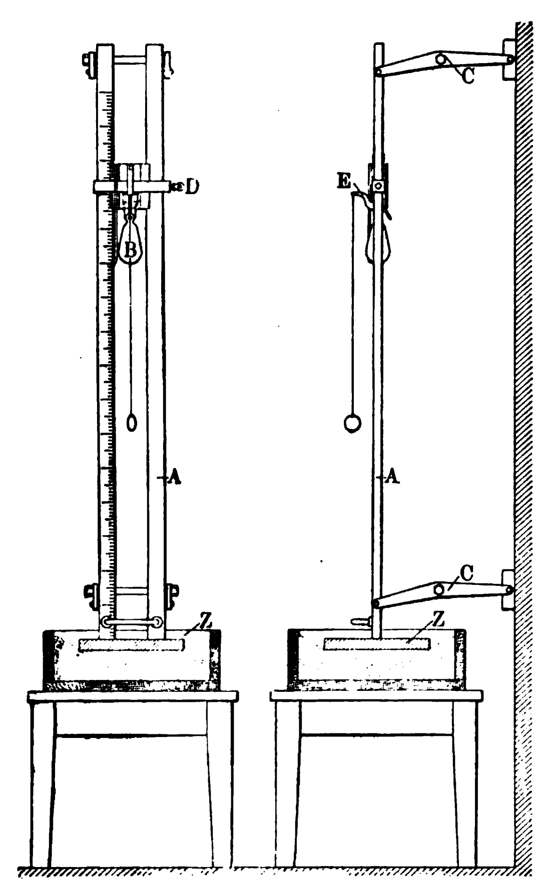


Fig. 91 et 92. — Appareil de Martens pour l'essai au choc.

mètre de hauteur. Par quelques essais préalables, on détermine quelle est la force nécessaire pour briser du premier coup quelques échantillons semblables, ou, du moins, la majorité d'entre eux. Avec ce même choc, on essaie un certain nombre d'échantillons semblables, dix au moins. Pour compléter les résultats, il est bon d'en essayer un nombre égal avec un choc un peu plus fort ou un peu plus faible. On trouvera ainsi, par exemple, que sur trois séries de dix briques il y en a :

9 de brisées par un choc de 1 kilogrammètre.
7 — 0,95 —
2 — 0,90 —

Ces chiffres permettent une comparaison avec d'autres produits de nature analogue.

11° On peut se proposer de déterminer la résistance des matériaux de construction (briques, agglomérés silico-calcaires, etc.) aux effets des-

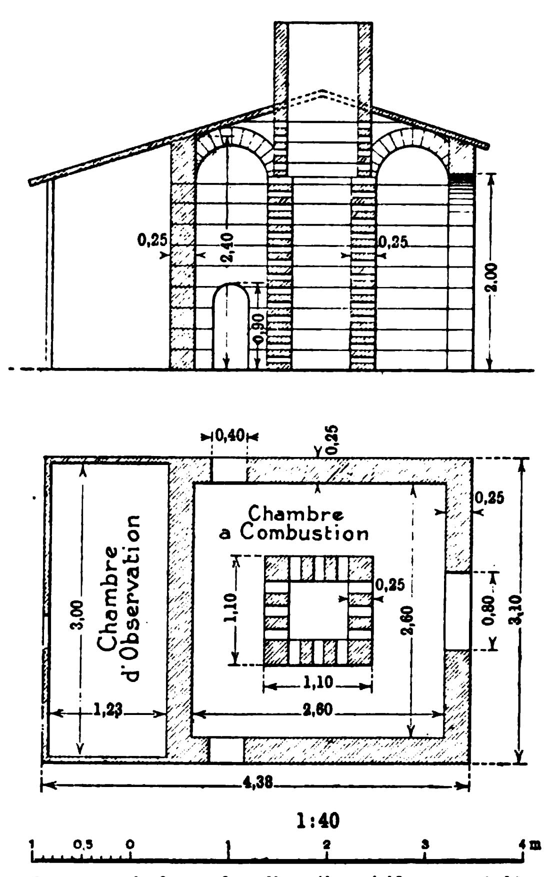


Fig. 93 et 94. — Coupe verticale et plan d'un dispositif servant à déterminer le degré de résistance au feu des matériaux de construction. Echelle 1/40.

tructifs d'un incendie. Il ne s'agit pas ici de déterminer quelle est la température nécessaire pour la fusion des corps à essayer, mais de reproduire aussi exactement que possible les épreuves auxquelles ces matériaux sont soumis lors d'un incendie réel. Si l'on se contentait de chauffer fortement les briques dans un four ou dans un feu de forge puis de les refroidir rapidement, on parviendrait facilement à des conclusions tout à fait fausses. Pour pouvoir se faire une opinion réellement exacte, on établit

un petit bâtiment avec les briques ou les pierres à essayer, puis on le remplit de bois imprégné de pétrole ou de goudron, en vue d'augmenter la chaleur développée pendant la combustion. Ce dispositif se compose de deux compartiments, l'un servant aux observations et l'autre de foyer (fig. 93 et 94). Ces deux compartiments sont séparés par une cloison qui sert à observer comment se comportent les matériaux en expérience lorsqu'une de leurs faces est fortement éprouvée par le feu, cas qui peut se présenter quand un incendie se déclare dans une chambre séparée d'une autre par une cloison semblable. La chambre servant de foyer possède une porte et une cheminée assez larges pour permettre une combustion facile. Pour obtenir une indication sur l'action calorifique produite, on dispose des cônes de SEGER en des points convenables. Dans la plupart des incendies, la chaleur ne dépasse pas celle qui est nécessaire pour fondre le cône n° 010; dans les points directement atteints par la flamme elle peut aller jusqu'à la fusion du cône 1. Quand la température maxima est atteinte, on dirige un jet d'eau sur l'une des parois du bâtiment par une ouverture ménagée sur la paroi opposée. On peut ainsi se rendre compte de l'action du jet d'eau froide employé pour l'extinction. Cette manière de procéder est la seule qui permette de se former une opinion exacte sur la façon dont se comportent réellement les matériaux essayés en cas d'incendie.

12° L'essai de résistance aux acides est d'une importance spéciale pour les briques et les ustensiles en grès employés dans les fabriques de produits chimiques, celles d'acide sulfurique, par exemple. Dans le laboratoire pour l'industrie de l'argile de H. SEGER et E. CRAMER, cet essai est effectué comme il suit : Pour augmenter autant que possible la surface d'attaque, la masse est pulvérisée et l'on ne se sert que du produit passant à travers un tamis de 60 mailles et restant sur un tamis de 120 mailles. La poudre en grains fins est débarrassée par lavage de la poussière adhérente puis séchée jusqu'à poids constant. 100 gr. de poudre ainsi préparés sont traités dans une capsule de platine par un mélange composé de 25 parties d'acide sulfurique concentré, 10 parties d'acide azotique de densité 1,4 et 65 parties d'eau (en poids). Le contenu de la capsule est chauffé à l'ébullition jusqu'à ce que l'eau et l'acide azotique soient complètement évaporés et que l'acide sulfurique fume fortement. Après refroidissement, le contenu de la capsule est dilué avec précaution par addition d'eau, puis additionné de 10 cm^3 d'acide azotique de densité 1,4. Le contenu de la capsule est de nouveau porté à l'ébullition, puis le mélange acide est décanté et la poudre est lavée jusqu'à disparition de la réaction acide. Après dessiccation, on détermine la perte de poids subie par la brique. La petite quantité d'humidité qu'elle peut retenir est déterminée par calcination d'un échantillon moyen, aussi bien avant qu'après le traitement par l'acide.

Tous les produits céramiques soumis à ce traitement, y compris la porcelaine et aussi presque tous les verres, subissent une perte de poids sous son influence. Les conditions dans lesquelles il est effectué ne correspon-

dent nullement à celle de l'emploi pratique, aussi les chiffres obtenus n'ont-ils qu'une valeur comparative, mais ils permettent de classer différentes briques résistant aux acides dans l'ordre de leur valeur. Les briques des meilleures fabriques subissent une perte de poids de 1 à 3 o/o sous l'influence du traitement aux acides décrit plus haut.

CHAPITRE XXI

VERRES ET GLAÇURES

Par les Drs H. Seger et E. Cramer (Berlin)

Sous le nom de verre, on désigne, dans le sens général du mot, des masses produites par voie de fusion ignée, complètement amorphes, à cassure conchoïdale, qui peuvent être incolores ou plus ou moins colorées, transparentes, translucides ou complètement opaques. Les corps dont il s'agit ici ne sont jamais des combinaisons simples, mais renferment les bases les plus diverses, unies avec des proportions variables d'acides. L'acide prédominant est l'acide silicique, mais d'autres acides, tels que l'acide borique, l'acide phosphorique et l'acide fluorhydrique fournissent aussi des combinaisons vitreuses. Presque tous les oxydes métalliques peuvent être employés comme base. Certaines roches d'origine volcanique constituent aussi des verres, mais dans beaucoup de cas il s'est produit une dévitrification partielle ou complète, c'est-à-dire une transformation en masse cristalline, soit au moment même du refroidis sement, soit après une longue période. Les réactions semblables à celles qui produisent le verre et les phénomènes subséquents de dévitrification ont joué un rôle important pendant la formation de la croûte terrestre.

L'expression de verre dans le sens technique est beaucoup plus limitée qu'il ne vient d'être dit. Le verre, tel qu'on le fabrique aujourd'hui en grand pour les usages les plus variés, doit, conformément à son emploi, satisfaire à certaines exigences, qui nécessitent une composition déterminée, bien que variable dans les limites encore assez étendues. Les propriétés qu'on exige de ce produit sont loin d'appartenir à tous les corps que l'on désigne sous le nom de verre, au sens physique général de ce mot. En première ligne, il doit posséder une grande résistance aux agents chimiques. L'action prolongée de l'air atmosphérique et des intempéries ne doit exercer aucune influence nuisible sur sa surface brillante. Pour certaines applications (ustensiles de laboratoires par exemple), il doit être très résistant aux acides. Dans la plupart des cas, on exige une transparence parfaite et parfois, en outre, un pouvoir réfringent déterminé. On prépare cependant des verres colorés et complètement opaques pour la confection d'objets artistiques. La masse vitreuse doit encore satisfaire à certaines exigences pour pouvoir être travaillée par soufflage, mou-

lage, etc. Le mélange doit fondre en donnant une masse homogène à une température qui ne soit pas trop élevée. En se refroidissant lentement, il ne doit pas se solidifier subitement, mais prendre une consistance devenant graduellement plus visqueuse et plus épaisse. Ces nombreuses exigences restreignent considérablement le nombre des substances pouvant servir à la fabrication du verre. Les seules bases entrant en ligne de compte sont : d'une part, la potasse et la soude ; de l'autre, la chaux et l'oxyde de plomb. De même, il existe certaines limites pour les proportions du mélange, bien que les variations acceptables soient assez grandes. Le rapport RO : SiO^2 se rapproche en général de 1 : 3 (exprimé en molécules, non en poids) pour les bons verres. Lorsqu'on dépasse les limites 1 : 3,5 ou 1 : 2,5, on est exposé à obtenir un verre défectueux. Le rapport des différentes bases entre elles possède lui aussi une grande importance. Lorsque la chaux prédomine, le verre est difficilement fusible ; lorsque les alcalis sont en forte proportion, le verre résiste mal aux actions chimiques. Ce n'est que dans les verres à base de plomb que l'oxyde de plomb peut prédominer fortement.

Sous le nom de *glaçure*, on désigne l'enduit vitreux produit sur les poteries. Au point de vue chimique, aussi bien qu'au point de vue physique, les glaçures sont des verres. Leur composition peut varier dans des limites beaucoup plus étendues que celles des verres destinés à être travaillés par soufflage ou moulage, car il suffit qu'elles puissent être étendues par fusion à la surface des objets en poterie. Les propriétés des glaçures doivent s'accorder avec celles des objets sur lesquels elles s'appliquent et, à la température qui convient le mieux pour la cuisson de la poterie, elles doivent être assez fluides pour s'étendre en couche régulière, toutefois sans couler.

Les émaux, qui sont des enduits vitreux, opaques, facilement fusibles appliqués à la surface des métaux, appartiennent encore au groupe des verres.

La résistance aux agents chimiques et atmosphériques, d'une part, et la facilité de travail du verre, d'autre part, ne peuvent être obtenues que lorsque deux oxydes métalliques différents sont combinés à la silice, l'un étant un oxyde de métal alcalin (potassium ou sodium), l'autre un oxyde alcalino-terreux (chaux ou baryte), ou encore un oxyde de métal lourd (plomb, quelquefois zinc).

L'alumine est souvent un constituant important de beaucoup de verres. Les proportions relatives des différents oxydes peuvent varier dans des limites assez larges ; cependant, deux verres répondant bien à un même but présentent une étroite ressemblance de composition.

La chimie du verre, comme celle de toutes les combinaisons et décompositions qui s'effectuent à haute température, n'est encore que très imparfaitement étudiée. Cependant, depuis les nouvelles recherches de la chimie physique, on ne peut plus douter que le verre n'est nullement une combinaison définie, mais que c'est un mélange de silicates provenant de la dissolution réciproque de plusieurs combinaisons. Les verres

et les glaçures sont à considérer comme des solutions solides sursaturées, dont la cristallisation n'a pu s'effectuer pendant le refroidissement, en raison de la viscosité de la masse fondue. La viscosité augmente à mesure que la température s'abaisse. En même temps, le point de fusion, et par suite aussi la température de cristallisation, est d'autant plus bas que la composition de la solution fondue s'éloigne davantage de celle d'un silicate minéral bien caractérisé, facile à individualiser. Par suite, la formation du verre est facilitée par la complexité de la solution, et cela d'autant plus que la solution fondue s'approche davantage d'un mélange eutectique de deux ou plusieurs silicates. Lors du refroidissement, il ne se forme pas de cristallisation en raison de la viscosité de la solution en train de se solidifier, mais il se forme une solution sursaturée solide. Au contraire, la tendance à la dévitrification (cristallisation) est d'autant plus grande que la composition de la solution se rapproche davantage de celle d'un silicate défini. En chauffant un verre quelconque pendant longtemps à une température modérée, on peut détruire la solution sursaturée formée pendant la solidification et provoquer la cristallisation, c'est-à-dire la dévitrification (*porcelaine de Réaumur*) [1].

Le verre, même complètement refroidi, subit des modifications par une exposition prolongée à la lumière. Certaines de ces modifications (changement de coloration) sont visibles à l'œil nu, d'autres se manifestent par une modification des propriétés physiques (fragilité). Dans le verre refroidi rapidement, les molécules ne se trouvent pas seulement dans l'état de tension réciproque purement physique, il existe aussi une tension de nature chimique dans les molécules mêmes ou entre les différentes molécules. On sait que la surface du verre, toujours refroidie rapidement, offre plus de résistance aux agents chimiques que l'intérieur ; c'est pour cela que les faces usées et polies sont attaquées beaucoup plus tôt.

Contrairement à l'opinion générale, Zulkowski [2] considère le verre non comme un mélange de différents silicates, mais comme un véritable silicate double, c'est-à-dire comme un corps chimiquement défini. Si l'on admet cette manière de voir, il est difficile d'expliquer pourquoi ce silicate double ne cristallise jamais sous cet état, alors que tous les silicates réels possèdent une tendance à cristalliser. On est peu enclin à considérer comme chimiquement défini un corps qui ne cristallise pas. Mais la définition du verre exclut d'elle-même l'idée de cristallisation ; dès que la masse cristallise, il n'existe plus de verre, puisque la masse est dévitrifiée, c'est-à-dire transformée en une infinité de silicates cristallins. Il ne faut guère s'attendre à ce que nos connaissances sur la nature du verre soient accrues par l'établissement de sa formule de constitution et la discussion théorique des relations réciproques des molécules. Il est beaucoup

[1] Comparer J. H. L. Vogt, *Die Silikatschmelzlösungen*, *1*, p. 165. — J. H. van't Hoff, *Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie*, *2*, et *Zeitsch. f. phys. Chemie*, 1890, *5*. — R. Brauns, *Chemische Mineralogie*, p. 98 et 244.
[2] *Chem. Ind.*, 1899, p. 280.

plus probable que ce sera la voie proposée par J. H. L. VOGT pour l'étude des solutions fondues de silicates qui fera faire les plus grands progrès. Cette méthode consiste à examiner les cristaux qui se forment dans certaines conditions au sein de la masse vitreuse, par analogie avec ce qu'on fait pour les scories et la lave.

Certaines glaçures paraissent ne contenir qu'un seul oxyde métallique, au lieu de deux. C'est ainsi que les potiers emploient souvent comme glaçure un mélange d'oxyde de plomb et de sable, sans autre addition. De même, pour vernir le grès, on se contente de projeter du sel dans le foyer. En réalité, les glaçures ainsi obtenues contiennent toujours de l'alumine comme deuxième oxyde. Celle-ci provient d'une double décomposition entre la poterie et la glaçure, par le fait de laquelle la glaçure emprunte aussi bien de l'alumine que de la silice.

Les différents verres sont désignés, si l'on veut s'exprimer chimiquement, par les noms des bases qu'ils contiennent. On dit donc verre de potasse et de chaux, ou de soude et de chaux, verre de plomb et de potasse, ou de plomb et de soude, suivant le métal ou les métaux combinés à l'acide silicique. Dans l'industrie, les différentes sortes de verres sont désignées par les noms des objets qu'elles servent à fabriquer. C'est ainsi qu'on parle de verre vert à bouteilles, de verre creux blanc ou demi-blanc, de verre en tables proprement dit pour carreaux de vitres et de verre à glaces soufflé. Les verres nommés plus haut sont tous des verres à base de chaux, qui renferment de la soude, de la potasse et le plus souvent un mélange de ces deux alcalis en proportions variables. Le cristal dit de Bohême est un verre de potasse et de chaux, sans soude. Pour la confection des thermomètres et des objets analogues, on emploie un verre renfermant exclusivement, outre la chaux, de la soude ou de la potasse ; la présence simultanée de ces deux alcalis rend le verre impropre pour cet usage. Depuis quelque temps, on remplace dans ces verres une partie de la silice par de l'acide borique. Les verres contenant beaucoup d'alcalis sont plus accessibles aux influences chimiques que ceux qui renferment beaucoup de chaux. Pour la confection d'objets soignés en verre soufflé, on remplace la chaux, totalement ou partiellement, par de l'oxyde de plomb et l'on a alors le cristal et le demi-cristal (qu'il ne faut pas confondre avec le cristal de Bohême indiqué plus haut). Pour les usages optiques, on se sert d'une part du flintglass, à base de plomb, qui est fortement réfringent, et du crownglass, à base de potasse et de chaux. La silice est souvent partiellement remplacée par l'acide borique ou l'acide phosphorique. Pour l'imitation des pierres précieuses, on se sert du strass, qui est un verre très riche en plomb, d'une faible dureté, mais possédant un fort pouvoir réfringent. Il faut encore ajouter à cette liste les verres opaques et blancs et les nombreux verres colorés. Sous le nom de verre doublé, on désigne le verre incolore recouvert d'une ou plusieurs couches très minces de verre coloré. Par une usure ultérieure, on élimine partiellement ce revêtement de façon à faire apparaître tantôt l'une et tantôt l'autre des couleurs.

La masse vitreuse fondue est un très bon dissolvant de tous les oxydes métalliques et même de certains métaux, de quelques métalloïdes et même des sels. La dissolution des différents oxydes permet d'obtenir les différents verres colorés ; en général, les verres plombeux se colorent plus facilement et plus brillamment que les verres calcaires.

Le verre creux ordinaire (verre à bouteilles) est généralement plus ou moins coloré en vert parce que pour sa préparation on emploie des matières premières de peu de valeur et renfermant de l'oxyde de fer. C'est aussi à la même cause que le verre en tables doit la coloration verdâtre qu'il présente en couche épaisse. Si cette coloration n'est que peu intense, on peut la faire disparaître complètement, ou du moins presque complètement, par une addition de petites quantités de peroxyde de manganèse ou de protoxyde de nickel. Les verres possédant une coloration verte très nette ne peuvent plus être décolorés mais la couleur verte produite par le peroxyde de fer et la couleur violette due à l'oxyde de manganèse donnent lieu par leur mélange à un vert jaune, un jaune ou un brun plus ou moins intense. Ainsi les bouteilles à madère colorées en vert jaune vif renferment 2 p. 100 de protoxyde de fer avec 4 p. 100 d'oxyde de manganèse, les bouteilles à vin du Rhin colorées en jaune clair 2,25 p. 100 de protoxyde de fer et 6,5 p. 100 d'oxyde de manganèse et les bouteilles à vin du Rhin de couleur brun orangé foncé contiennent 1 p. 100 de protoxyde de fer avec 6 à 7 p. 100 d'oxyde de manganèse.

Nous allons maintenant indiquer brièvement quelles sont les couleurs que peuvent prendre les verres, en mentionnant les oxydes métalliques qui leur donnent naissance.

Le *jaune* est produit, comme on l'a dit précédemment, avec un mélange de peroxyde de fer et de peroxyde de manganèse ; mais la couleur obtenue est sale. On obtient un jaune vif en ajoutant à la composition de petites quantités de soufre. Le sulfure alcalin qui se forme se dissout dans le verre avec une coloration jaune orangé. (L'addition de substances organiques ou de charbon (graphite) au mélange, comme on le fait encore très souvent dans les verreries, a pour but de transformer les sulfates alcalins en sulfures). Le sulfure de cadmium fournit un jaune d'or intense, avec une nuance verdâtre. L'obtention de cette coloration présente certaines difficultés et la composition du mélange doit être appropriée aux particularités du colorant. Un autre jaune brillant, avec lequel on décore le verre superficiellement par glacis, est dû à de l'argent métallique dissous dans le verre. Cependant, on n'est pas encore parvenu à obtenir ce verre jaune coloré dans toute sa masse.

L'oxyde d'uranium ou sa combinaison avec la soude employé seul fournit un vert jaunâtre ; employé avec un peu d'oxydule de cuivre, il donne un ton jaune canari.

Pour la coloration en jaune des émaux et des glaçures opaques, on peut encore employer l'acide titanique.

La couleur *orange* du verre est obtenue par l'emploi simultané de sélénium et de sulfure de cadmium ou de sélénium et d'uranate de sodium.

Les verres se colorent en *rouge* lorsqu'on y fait dissoudre dans des conditions convenables de l'or ou du cuivre métalliques. Avec l'or (1/10000), les verres ne se colorent en rouge que s'ils renferment beaucoup d'oxyde de plomb, tandis que la coloration rouge par le cuivre ne réussit bien qu'avec les verres exempts de plomb.

Le sélénium fournit un rouge particulièrement brillant, tirant sur l'orangé. Le sélénium pur peut être remplacé par les divers séléniures ainsi que par les séléniates.

Pour les glaçures, les autres colorants rouges employés sont le *pink*, préparé à l'aide d'un mélange d'oxyde d'étain, de spath calcaire et de bichromate de potasse, lequel possède un pouvoir colorant considérable et le *rouge de Thiviers*, qui est du quartz renfermant de l'oxyde de fer, que l'on trouve à l'état naturel dans quelques localités.

Le verre est coloré en *violet* par l'oxyde de manganèse. Une forte proportion de cet oxyde fait paraître le verre complètement noir. Les verres à base de potasse prennent une nuance violet bleu, tandis que le ton de ceux à base de soude tire sur le violet rouge.

L'oxyde de cobalt colore le vèrre en *bleu*; une quantité extrêmement faible de cet oxyde suffit pour produire une coloration intense. L'oxyde de cuivre fournit aussi un magnifique bleu de ciel, mais seulement dans les verres de potasse très riches en silice et pauvres en chaux (verre d'albâtre).

L'oxyde de fer colore les verres en *vert*, comme il a été déjà dit; les oxydes de chrome, de cuivre et d'uranium donnent un vert jaune. Des mélanges de différents oxydes métalliques produisent aussi le même effet, tel est, par exemple, un mélange de peroxyde de fer, d'oxyde de manganèse et de protoxyde de cobalt ou de bioxyde de manganèse, de bichromate de potassium et d'oxyde de chrome (vert foncé) ou encore d'oxydule de cuivre, de bichromate de potassium et d'oxyde de chrome vert (vert brillant).

En général, le pouvoir dissolvant du verre pour les oxydes métalliques est plus grand à chaud qu'à froid. Cette particularité permet de dissoudre de grandes quantités d'oxydes métalliques, de métaux ou même de sels (gypse, phosphate de calcium, fluorures de plomb, de zinc, d'aluminium) dans la masse vitreuse fondue et de séparer ceux-ci en totalité ou en partie dans le verre refroidi. Suivant les circonstances, le verre devient opaque ou il s'y forme des cristaux. Si ces cristaux ne peuvent être reconnus qu'au microscope, il s'agit de verre d'hématinone, s'ils sont visibles à l'œil nu, de verres d'aventurine.

Matières premières — Les principales matières premières que l'on emploie pour la fabrication des différents verres sont: l'acide silicique, la chaux, le minium ou la litharge, le carbonate de sodium, le sel de Glauber, le carbonate de potassium et depuis peu, l'oxyde de zinc et la magnésie. Dans certains cas, on remplace une partie de la silice par l'acide borique ou phosphorique et l'on se sert du spath fluor comme fondant. Les oxydes employés comme décolorants sont l'oxyde de manganèse, l'oxydule et

l'oxyde de nickel, l'oxydule de cobalt, le salpêtre, l'acide arsénieux et, en outre, l'oxyde d'antimoine, l'oxyde de bismuth, le sélénium et ses dérivés, l'acide titanique. Pour rendre le verre opaque, on lui ajoute des cendres d'os, de la cryolithe ou un mélange de spath fluor avec du feldspath ou de l'oxyde de zinc; pour les émaux on se sert aussi d'arséniates et d'acide titanique. L'analyse de tous les oxydes employés pour la coloration du verre sortirait du cadre restreint de ce travail.

Pour la fabrication du verre vert, on emploie très souvent, outre le feldspath et les roches feldspathiques, le granit, le porphyre, le basalte, le diabase. Dans la plupart des cas, ces roches renferment trop de fer pour pouvoir être employées à la fabrication du verre blanc. La proportion d'alumine introduite dans le verre par ces roches est sans inconvénient pour la plupart des usages. Ces roches sont d'autant plus précieuses pour la fabrication du verre qu'elles renferment plus d'alcalis.

a) *Acide silicique.* — L'acide silicique est un élément commun à tous les verres ; sa proportion peut s'élever jusqu'à 80 p. 100. Parmi les formes sous lesquelles il est offert par la nature, le sable est la plus employée.

Dans quelques cas on donne la préférence au quartz ou au silex pyromaque. En raison de sa pureté, ce dernier est employé pour la fabrication du cristal plombeux.

Pour la préparation des verres inférieurs, surtout du verre vert à bouteilles, on peut prendre sans inconvénient un sable de qualité médiocre, lorsqu'il ne renferme pas trop de matières étrangères. Pour les verres fins devant être parfaitement incolores, la présence d'oxyde de fer dans le verre est très gênante, car l'oxyde de fer, qui se transforme entièrement ou partiellement en oxydule pendant la fusion, se dissout dans le verre avec une coloration verte. Il est, par suite, difficile de trouver un sable d'une pureté suffisante, et les quelques gisements qui sont pour ainsi dire exempts de fer sont très appréciés.

Pour faire l'essai préliminaire d'un sable ou d'un quartz, on chauffe fortement et longtemps un échantillon dans un four de verrerie, par exemple. La coloration du produit calciné fournit de bonnes indications sur sa pureté. Les sables renfermant de l'oxyde de fer deviennent gris par chauffage prolongé, tandis que dans le quartz, les veines ou les inclusions ferrugineuses se manifestent par leur coloration foncée.

L'examen microscopique du sable est aussi à recommander ; on examine un certain nombre de grains avec un grossissement de 50 diamètres à la lumière réfléchie et par transparence. Si le sable est de bonne qualité, les grains doivent être transparents et incolores, l'œil ne doit pas apercevoir de substances étrangères.

En outre, lévigé avec de l'eau, le sable ne doit pas troubler celle-ci et un échantillon chauffé avec de l'acide chlorhydrique doit donner, après dilution, une solution qui ne soit pas rougie ou seulement d'une manière à peine appréciable par le sulfocyanure de potassium.

L'analyse complète du sable s'effectue exactement comme celle de l'argile, à laquelle il nous suffira de renvoyer (p. 92). Dans la plupart des

cas, on ne dose que les matières étrangères, la silice étant déterminée par différence. La désagrégation par les carbonates alcalins n'est pas par suite nécessaire et l'on se contente de l'attaque par l'acide fluorhydrique qui fournit l'alumine, le fer, la chaux, etc., sous forme de sulfates. S'il ne s'agit que de doser le fer, on peut même se dispenser de l'attaque par l'acide fluorhydrique. On fait digérer à chaud un échantillon de sable avec de l'acide chlorhydrique, on évapore à sec avec de l'acide sulfurique pour chasser tout l'acide chlorhydrique et, dans la solution diluée et réduite par le zinc pur, on titre le fer par le permanganate. Dans le cas du quartz et du silex, l'attaque par l'acide fluorhydrique est indispensable, car ces roches ne cèdent pas tout leur fer à l'acide chlorhydrique.

b) *Chaux.* — Pour la fabrication du verre blanc, on emploie les sortes les plus pures de carbonate de calcium que l'on trouve dans la nature : spath calcaire et marbre. Comme une grande division de la chaux est indispensable pour la bonne marche de la fusion, ces matières premières sont assez coûteuses. Par suite, on évite leur emploi toutes les fois que l'on dispose de calcaire tendre suffisamment exempt de fer ou que l'on ne tient pas à obtenir un verre absolument incolore. La craie est très estimée, en raison de sa facilité de broyage et de sa grande pureté. Pour la production du verre à bouteilles, on emploie avec avantage la marne calcaire. On peut aussi utiliser certains déchets industriels, tels que le carbonate de chaux provenant de la préparation de la lessive des savonniers.

L'analyse de la chaux a déjà été décrite précédemment (p. 4). Dans beaucoup de cas, il suffit de doser exactement le fer, surtout si le calcaire est pur. Une forte proportion de magnésie est nuisible, car elle rend les verres peu fusibles et difficiles à affiner. Lorsqu'on se sert de marne, il est nécessaire de déterminer la composition complète à intervalles assez rapprochés, car l'expérience montre que la composition des dépôts de marne est très variable dans les diverses couches. L'analyse de la marne s'effectue comme celle de l'argile.

Dans beaucoup de cas, il suffit de mesurer le gaz carbonique dégagé par la marne, comme il a été indiqué pour le calcaire (p. 9), pour avoir une indication sur sa teneur en chaux. Le dosage de l'acide carbonique n'exigeant que quelques minutes, il est facile de contrôler fréquemment la valeur de la marne employée.

c) *Minium et litharge.* — La litharge est souvent employée pour la fabrication des glaçures, tandis que l'on préfère le minium pour celle du verre. Comme les verres plombeux sont ceux que les oxydes métalliques colorent le plus facilement et qu'il est indispensable que le cristal et les verres d'optique soient parfaitement incolores, l'oxyde de plomb employé doit être extrêmement pur.

Certaines verreries préparent elles-mêmes leur oxyde de plomb, n'ayant pas une confiance assez grande dans la pureté des produits commerciaux. L'analyse se borne au dosage des sulfates et des oxydes de fer et de cuivre. Pour doser les premiers, on fait bouillir l'oxyde avec une

solution de carbonate de sodium et on dose l'acide sulfurique dans la liqueur filtrée. Pour rechercher le fer et le cuivre, on chauffe l'oxyde longtemps au bain-marie avec de l'acide azotique. On précipite le plomb dissous par un faible excès d'acide sulfurique, puis on évapore pour chasser l'acide azotique. Après dilution et filtration, la liqueur concentrée ne doit pas bleuir par l'ammoniaque (cuivre), ni se colorer en rouge par le sulfocyanure de potassium (fer).

d) *Alcalis* — On utilise les alcalis sous forme de carbonates de potasse, de soude, de sel de Glauber et parfois de sel marin.

Le carbonate de potasse est employé depuis les temps les plus reculés pour la fabrication du verre ; on l'utilise encore en grandes quantités pour la production du cristal de Bohême et des autres sortes de verre difficilement fusibles, soit seul, soit mélangé avec de la soude. Les combinaisons doubles de potasse et de soude fondent plus facilement que les dérivés de l'un des deux alcalis isolés. Pour les verres mixtes, l'essai de la potasse se borne au dosage de l'humidité, la matière étant très hygroscopique, et de la proportion de carbonate de potassium. Ces essais ont été décrits dans le chapitre consacré à la grande industrie chimique (t. I, Chap. XV). Le dosage du fer est aussi nécessaire lorsqu'on vise à la production de verres fins. De trop grandes quantités de chlorures alcalins sont nuisibles, parce que ceux-ci n'entrent pas dans le verre, mais se séparent sous forme de fiel de verre ou attaquent la maçonnerie des fours en se volatilisant, surtout la voûte.

Si la potasse doit être le seul alcali introduit dans le verre, il importe d'y doser le carbonate de sodium. La potasse extraite des mélasses de betteraves, en particulier, contient souvent de notables quantités de sels de soude. Dans la fabrication du verre de potasse destiné à la construction de thermomètres, 1 p. 100 de soude est fortement nuisible, car cette proportion suffit à augmenter considérablement le déplacement du zéro. Weber a montré que pour les bons thermomètres on ne doit se servir que du verre potassique absolument exempt de soude ou de verre de soude complètement exempt de potasse. Pour le cristal de Bohême, une faible proportion de soude est aussi nuisible, car elle diminue le brillant du verre.

Le carbonate de sodium est employé sur une très grande échelle pour la fabrication des verres de soude fins. La soude Leblanc contient souvent du sulfate ou du chlorure de sodium ; il est par suite nécessaire de doser ces corps, car ils n'agissent comme soude que pour une faible partie. La majeure partie donne lieu à la formation de fiel de verre, qu'il faut éliminer par l'affinage. La soude à l'ammoniaque est exempte de ces impuretés. On ne doit pas y trouver non plus de fer. La présence de ce corps se décèle aussitôt par le mauvais aspect du produit (couleur sale).

Le sel de Glauber, ou sulfate de sodium, est employé en grande quantité, même pour la fabrication des belles qualités de verre, depuis qu'on est parvenu à l'obtenir exempt de fer et de bisulfate. On parvient à ce

résultat en effectuant la décomposition du sel marin par l'acide sulfurique dans des cuves en plomb, à une température suffisante pour décomposer le bisulfate. Pour les verres verts à bouteilles, on peut employer sans inconvénient le sulfate impur ordinaire, qui est meilleur marché. Pour faciliter le déplacement de l'acide sulfurique du sulfate par l'acide silicique, on ajoute une quantité convenable de charbon en poudre qui réduit l'acide sulfurique à l'état d'acide sulfureux, beaucoup plus facile à chasser ; cependant, la masse vitreuse renferme souvent une quantité sensible de sulfate de sodium non décomposé. Il se forme accessoirement un peu de sulfure de sodium, qui colore le verre en jaune. Dans le sulfate, il y a lieu de doser l'oxyde de fer, le bisulfate et le chlorure de sodium. Le dosage du fer exige des soins particuliers lorsque le sulfate provient de la fabrication de l'acide azotique. En effet, le sulfate ayant cette origine renferme souvent de petites écailles d'oxyde de fer magnétique provenant des parois des cornues en fonte. Cet oxyde ne se dissolvant pas dans l'acide sulfurique étendu, il peut arriver facilement que les chiffres obtenus soient trop faibles. Dans le cas des sulfates de ce genre, on ne doit jamais négliger de chauffer avec de l'acide chlorhydrique le résidu de la dissolution dans l'acide sulfurique et de transformer de nouveau en sulfate avant d'effectuer la réduction par le zinc.

La proportion de bisulfate se détermine par un simple titrage de l'acide demi-combiné. Si l'on veut doser le chlore par titrage, il faut avoir soin de commencer par neutraliser exactement la solution acide avec une lessive de soude exempte de chlore.

Le chlorure de sodium ne peut être substitué au carbonate ou au sulfate que si l'on a soin de veiller à la présence simultanée de vapeur d'eau. On parvient à ce résultat en employant de la chaux éteinte. La décomposition du chlorure de sodium s'effectue de la façon suivante : l'oxygène de la vapeur d'eau, le sodium du chlorure et l'acide silicique forment du silicate de soude, tandis que l'hydrogène se combine avec le chlore et l'élimine sous forme d'acide chlorhydrique. L'emploi du chlorure de sodium est limité à la fabrication du verre vert ordinaire et l'on n'introduit jamais qu'une partie de la soude nécessaire sous cette forme.

c) *Borax, acide borique.* — On remplace parfois, pour certaines applications spéciales, une partie de l'acide silicique par de l'acide borique (verres borosilicatés). Ces verres sont employés pour certains usages techniques, pour les appareils de physique et de chimie et pour obtenir certaines propriétés optiques. L'acide borique abaisse le point de fusion du verre et permet l'emploi de mélanges qui ne pourraient être travaillés sans son concours. On emploie aussi l'acide borique, le plus souvent sous forme de borax, pour abaisser le point de fusion des glaçures. Le borax doit toujours être examiné au point de vue des falsifications dont il peut être l'objet ; les sels employés sont les chlorure, sulfate, phosphate et azotate de sodium, que l'on recherche et dose suivant les procédés connus. On n'a pas l'habitude de doser le bore.

f) *Spath fluor* (*fluorure de calcium*). — Ce corps abaisse le point de fusion du verre, bien qu'une partie de l'acide fluorhydrique se volatilise tel quel ou sous forme d'acide hydrofluosilicique. Il attaque fortement les pots en terre réfractaire, mais empêche le verre de filer, ce qui facilite le travail dans certains cas. Il y a lieu de rechercher l'oxyde de fer dans le spath fluor ; pour cela, on attaque le minéral finement pulvérisé par l'acide sulfurique et on titre par le permanganate.

Le procédé suivant, qui ne peut prétendre à une grande exactitude, permet de doser approximativement le fluorure de calcium utile : On mélange intimement, dans un mortier d'agate, 1 gr. environ de la substance en poudre fine avec un poids égal d'acide silicique pur. Il est convenable d'employer de l'acide silicique précipité, lavé et calciné, et on fera bien, si on a beaucoup d'analyses à effectuer, de conserver pour l'usage une certaine quantité de la silice ainsi préparée. On fait tomber le mélange dans un ballon de 150 cm^3 environ et l'on détermine le poids du ballon avec son contenu. Dans un autre ballon plus petit, de 50 cm^3 environ, dont le col est muni d'un bouchon traversé par une pipette, on verse ensuite une petite quantité d'acide sulfurique concentré, puis on pèse le tout ; cela fait, on prend, à l'aide de la pipette, de l'acide sulfurique et l'on en fait couler dans l'autre ballon une quantité suffisante pour couvrir complètement le mélange. Maintenant, on repèse le ballon à acide et on ajoute la quantité d'acide ainsi déterminée au poids du ballon renfermant le mélange. Dans le col de ce dernier, on adapte ensuite un bouchon en caoutchouc muni d'un tube à chlorure de calcium et on favorise le dégagement du fluorure de silicium en chauffant doucement. Dès qu'il ne se dégage plus de vapeurs, on met le tube à chlorure de calcium en communication avec une trompe à eau, à l'aide d'un tube en caoutchouc pas trop court et épais, puis on fait fonctionner la trompe. Au moyen d'un robinet à trois voies placé entre la pompe et le tube à chlorure de calcium, on fait rentrer de l'air avec précaution à trois reprises ; les dernières traces de vapeurs de fluorure de silicium sont ainsi entraînées. On laisse refroidir le ballon lentement, puis on le pèse. La perte de poids représente la quantité de fluorure de silicium dégagé et permet de calculer la teneur en fluorure de calcium. Il est évident que, pour que le calcul soit exact, le spath ne doit pas renfermer de carbonates. S'il en était autrement, il faudrait doser l'acide carbonique sur un échantillon particulier et en tenir compte.

Le dosage du fluor s'effectue plus sûrement et plus exactement par le procédé Hempel-Scheffler, reproduit comme il suit par Classen [1] :

Le principe de la méthode est le suivant : Etant donné un mélange gazeux de fluorure de silicium, de gaz carbonique et d'air, on absorbe d'abord le fluorure de silicium en le décomposant par l'eau et on mesure la diminution de volume. On absorbe ensuite le gaz carbonique par la potasse et on détermine la nouvelle diminution de volume. Ces deux absorptions s'effectuent au moyen de la pipette à gaz de Hempel.

[1] Classen. *Ausgwählte Methoden der analytischen Chemie*, II, 433.

L'opération offre beaucoup d'analogie avec le dosage du carbone dans le fer et s'effectue à l'aide de l'appareil décrit dans le chapitre consacré à ce sujet. Si l'on ne dispose pas d'une burette avec tube de correction, on peut aussi mesurer le gaz avec une burette simple.

On doit préparer soi-même l'acide sulfurique servant aux essais, en partant de l'acide concentré et pur du laboratoire, afin d'être sûr qu'il ne renferme ni excès d'eau, ni matières organiques, ni oxydes de l'azote. Comme l'acide est chauffé jusqu'à l'ébullition dans le ballon à décomposition, l'eau qu'il pourrait renfermer décomposerait une partie du fluorure de silicium au moment de sa formation et diminuerait le volume



Fig. 95. — Appareil pour le dosage du fluor.

gazeux ; les matières organiques donneraient de l'acide sulfureux et les oxydes de l'azote se mélangeraient avec le fluorure de silicium. Pour obtenir de l'acide sulfurique exempt de ces impuretés, on additionne l'acide concentré de 5 gr. de fleur de soufre et on le chauffe dans une capsule de porcelaine jusqu'à ce qu'il apparaisse des fumées. On sépare l'acide du soufre fondu, par décantation, puis on le concentre aux deux tiers de son volume.

Pour effectuer un essai, on remplit la burette à gaz A (fig. 95) de mercure jusqu'au zéro, on ferme le robinet de verre qu'elle porte à sa base puis on ajoute sur le mercure 0,25 cm³ environ d'acide sulfurique concentré,

afin d'éviter avec certitude la décomposition du fluorure de silicium par l'humidité. On introduit alors dans le fond du ballon parfaitement sec, la substance pesée dans un long tube taré ; on ajoute, par chaque partie de fluor, environ 15 parties de sable quartzeux finement pulvérisé et calciné, et l'on mélange le tout par agitation. L'appareil est alors monté comme l'indique la figure 95. L'extrémité du tube du réfrigérant est étirée de façon à être capillaire ; elle est reliée à la burette par un bout de tuyau en caoutchouc sec, ligaturé sur les deux parties. Les points rodés du ballon à décomposition sont rendus étanches en versant de l'acide sulfurique préparé dans les deux cloches *l* et *m*.

On fait alors le vide dans le ballon au moyen d'une trompe à eau, reliée en *K*, on ferme le robinet *n*, puis on fait couler l'acide dans le ballon en soulevant légèrement le tube à robinet *ko*. Le contenu du ballon ayant été bien mélangé par agitation, on le chauffe jusqu'à l'ébullition de l'acide sulfurique, que l'on prolonge pendant un quart d'heure environ. En raison du danger que présente la rupture d'un ballon rempli d'acide sulfurique bouillant, il est prudent de se protéger convenablement le visage et les mains.

Lorsque la décomposition est terminée, on cesse de chauffer et l'on déplace le gaz dans la burette en introduisant de l'acide sulfurique dans le ballon, en soulevant avec précaution le tube à robinet *ko*. Le robinet placé au pied de la burette ne doit être ouvert complètement que lorsque le mercure ne risque plus de monter dans le ballon, ce dont on s'assure en le tournant avec précaution.



Fig. 96. — Pipette à mercure.

Finalement, la burette est fermée à sa partie supérieure, et séparée du réfrigérant. Après que les gaz ont repris la température extérieure, on lit leur volume en amenant le mercure au même niveau dans la boule et dans la burette. Au même moment, on lit la hauteur barométrique et la température de l'air, ce qui n'est pas nécessaire, si on se sert d'une burette munie d'un tube de correction.

Le mélange gazeux que l'on a ainsi mesuré se compose, en principe, de fluorure de silicium, de gaz carbonique et d'air. Au moyen d'un tube capillaire, on relie la burette avec une pipette à mercure posée sur un petit support (fig. 96) et contenant 5 cm³ d'eau en *a*. On transvase le gaz dans la pipette et on l'agite avec l'eau pendant 5 minutes. Le gaz résiduel est remis dans la burette et mesuré. La diminution de volume correspond au fluorure de silicium et à une petite quantité de gaz

carbonique, qui s'est dissoute dans l'eau et sera déterminée plus loin.

Le mélange gazeux débarrassé du fluorure de silicium est chassé de la même façon dans une pipette garnie de lessive de potasse, afin d'absorber l'acide carbonique. Le gaz résiduel est de nouveau mesuré dans la burette. La nouvelle diminution correspond à l'acide carbonique, moins celui qui a été absorbé par l'eau.

Pour mesurer cette petite quantité de gaz dissous, on fait passer de nouveau le gaz dans la pipette à mercure et l'on agite pendant trois minutes. Dans ces conditions, l'eau cède au gaz l'acide carbonique qu'elle tenait en dissolution. La lecture de l'augmentation de volume donne la quantité de gaz carbonique absorbée par l'eau, au moment de la décomposition du fluorure de silicium.

On calcule le poids de fluor en se basant sur ce que 1 cm^3 de SiF^4 pèse 0,00467 gr. et renferme 0,0034 gr. de fluor. Si l'on s'est servi d'une burette ordinaire, sans tube de réduction, le volume gazeux doit être d'abord ramené à 0° et 760 mm.

g) *Roches employées comme additions.* — L'analyse chimique des silicates naturels s'effectue exactement comme celle de l'argile (p. 92). Le dosage du fer et des alcalis présente un intérêt particulier dans ce cas. La potasse et la soude sont séparées à l'aide du chlorure de platine, suivant le procédé connu. L'expérience montre que la composition des roches d'un même gisement est très variable. C'est ainsi qu'on trouve dans le granit des veines constituées par du feldspath presque pur, tandis qu'à côté la proportion du feldspath est assez faible. Il est, par suite, nécessaire de répéter de temps à autre l'analyse des roches, tout au moins en ce qui concerne le dosage du fer et des alcalis. Il est tout à fait imprudent de s'en rapporter uniquement à l'analyse du vendeur, car dans la majorité des cas les morceaux choisis pour l'analyse ne correspondent pas à la composition moyenne de la roche. Pour obtenir de bons résultats, il est indispensable d'apporter tous ses soins au choix d'un échantillon moyen, en procédant comme il a été décrit pour l'argile (p. 89).

h) *Décolorants.* — Les divers décolorants n'agissent pas chimiquement sur les impuretés colorantes, telles que le fer, comme on le croyait autrefois. La coloration faiblement rougeâtre ou jaunâtre qu'ils produisent ne fait que masquer la coloration verdâtre due au fer. Par suite, l'analyse du bioxyde de manganèse et de l'oxyde de nickel doit plutôt s'attacher à doser l'oxyde métallique pur qu'à déterminer le degré d'oxydation. Le salpêtre agit par l'oxygène qu'il cède aux éléments organiques combustibles du mélange. Pour les verres de plomb, l'addition de salpêtre sert en même temps à empêcher la réduction du plomb. En ce qui concerne l'utilité de l'addition d'acide arsénieux, les avis sont partagés. Pour l'analyse des décolorants, nous renverrons aux différents chapitres de cet ouvrage. Dans le bioxyde de manganèse, il importe de doser le fer, tandis que la détermination de l'oxygène actif est sans intérêt.

Fabrication et produit. — Les analyses chimiques sont nécessaires de temps à autre pour le contrôle de la fabrication des verreries en ce sens

qu'il est nécessaire de vérifier de temps en temps si la composition du verre n'a pas subi une modification importante. En outre, il est souvent nécessaire de reproduire un verre qui s'est bien comporté pour un usage déterminé.

Dans le cas des verres colorés, il suffit souvent de pouvoir reconnaître rapidement la présence ou l'absence d'un oxyde métallique déterminé. Il est d'abord d'une grande importance de pouvoir établir si un verre contient ou ne contient pas d'oxyde de plomb et si la production de cet oxyde est faible ou considérable. Dans certains cas, il importe de savoir si la coloration verte d'un verre est due à de l'oxyde de chrome ou à de l'oxyde de cuivre. L'oxyde de cuivre colore en vert les verres durs composés de silice, d'alcali, de chaux et d'oxyde de plomb, tandis qu'il colore en bleu ou en bleu vert les verres dits d'albâtre, qui ne contiennent presque que de la silice et des alcalis ou les verres très basiques (émaux). Si l'on a décelé la présence du cuivre dans un verre dur bleu verdâtre, tel que le verre à bouteilles, on peut être certain qu'il doit sa coloration à un mélange de cuivre et d'oyxydule de cobalt, tandis que la présence de notables quantités d'oxyde de cuivre dans le verre d'albâtre bleu ou les émaux démontre que la coloration a été obtenue par l'oxyde de cuivre seul ou en quantité prédominante. Il est également important de pouvoir distinguer rapidement et avec certitude les verres rougis à l'or de ceux qui doivent au cuivre leur coloration rouge.

Une méthode rapide d'essai est aussi nécessaire pour les glaçures et les émaux que pour les verres proprement dits. Il est très utile de pouvoir reconnaître rapidement la présence du plomb ou de caractériser l'opacifiant employé et l'oxyde métallique auquel l'émail doit sa nuance.

En dehors de ces essais préliminaires, il est souvent nécessaire d'avoir recours à l'analyse complète d'un verre, d'une glaçure ou d'un émail. En outre, il est très important d'essayer les produits fabriqués au point de vue de leur résistance aux agents atmosphériques et aux divers réactifs chimiques.

Lorsqu'il ne s'agit que d'établir la présence ou l'absence de certains éléments, on peut souvent substituer avantageusement l'essai au chalumeau à l'analyse chimique. C'est pour cette raison que nous décrirons la façon d'effectuer cet essai, avant de parler de l'analyse chimique totale et, pour terminer, de l'essai de la résistance des verres et des glaçures.

Essai du verre à l'aide du chalumeau. — La méthode dont il va être question repose sur la manière différente dont se comportent les différents verres et glaçures dans la flamme du chalumeau. Cette méthode simple et facile à comprendre n'exige aucun réactif chimique ; le seul ustensile nécessaire est un appareil, à l'aide duquel on puisse produire une grande flamme pointue, qui soit suffisamment chaude pour ramollir un petit morceau de verre.

Quand on a le gaz à sa disposition, on se sert du chalumeau à gaz avec soufflet, connu de tous les chimistes ; dans le cas contraire, on emploie

la flamme du chalumeau ordinaire. Mais la manipulation de ce dernier exige une certaine habitude, aussi vaut-il mieux, pour les personnes qui ne sont pas familiarisées avec l'usage du chalumeau, se servir du petit appareil employé dans ce but avec succès par H. Müller. Cet appareil (fig. 97) se compose essentiellement d'un vase en fer blanc A, muni de deux ajutages tubulaires, dont l'un *a* est étroit et l'autre *b* plus large. Le vase A est rempli avec des substances poreuses, que l'on humecte de temps à autre avec de l'éther de pétrole versé par l'ouverture *e*, munie d'un bouchon à vis. Devant le tube étroit *a* du vase A, préparé comme il vient d'être dit, on dispose une lampe à alcool allumé, *d*, de façon que la pointe de *a* se trouve devant la flamme, un peu au-dessus de la mèche. Sur l'ajutage recourbé *b*, on adapte un tuyau en caoutchouc et l'on envoie dans ce dernier un courant d'air uniforme pas trop fort, soit à l'aide d'un petit soufflet, soit à l'aide de la bouche et en soufflant d'une manière continue. L'air se sature de vapeurs d'éther de pétrole et, chassé dans la

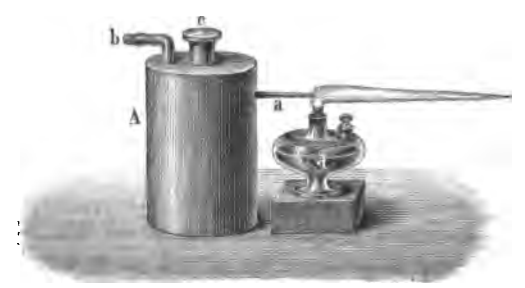


Fig. 97. — Chalumeau de H. Müller

flamme de la lampe, il produit une flamme pointue très chaude, tout à fait convenable pour les essais.

Des verres de composition différente se comportent si différemment, lorsqu'on expose pendant longtemps dans cette flamme de petits fragments ramollis ou qu'on y fait fondre ceux-ci en petits globules, que l'on peut, à l'aide de cette expérience simple et exigeant à peine quelques instants, obtenir de précieuses indications sur la composition du verre soumis à l'essai.

La différence est surtout grande entre les verres sans plomb et les verres plombeux, les émaux, etc. Les phénomènes permettent même dans beaucoup de cas de déterminer approximativement la teneur centésimale en plomb.

Si l'on expose dans la flamme, pendant 1 ou 2 minutes, un petit morceau de verre incolore sans plomb, de la grosseur d'une lentille à peu près et fixé par fusion à l'extrémité d'une baguette de verre, on ne remarque, après le refroidissement, aucun changement dans le verre fondu en un globule. Si au contraire le verre renferme du plomb, on trouve après le refroidissement la surface recouverte d'un enduit noir, qui souvent

reflète les couleurs de l'arc en ciel. D'après l'intensité de la coloration noire, si le verre n'a pas été exposé trop peu de temps à l'action de la flamme, on peut déterminer approximativement la quantité d'oxyde de plomb renfermée dans le verre.

Les verres qui contiennent beaucoup de plomb noircissent généralement beaucoup et la goutte vitreuse regardée par transparence paraît complètement opaque. A mesure que la quantité du plomb diminue, la coloration devient plus faible, et lorsque la teneur n'est plus que de quelques centièmes, la goutte colorée seulement à sa surface devient de plus en plus transparente. Si le verre ne renferme que des fractions de centièmes, la couleur noire disparaît presque complètement et la goutte se recouvre d'une sorte de voile brun ; cependant, lorsque le verre est suffisamment mou, cette couche mince est dépourvue de cohésion, on voit nettement pendant que la goutte est portée au rouge comment le voile se déchire et se transforme en flocons de couleur foncée, phénomène qui augmente encore à haut degré la sensibilité de la réaction. On parvient de cette façon à reconnaître très nettement 1/4 pour 100 d'oxyde de plomb dans un verre. — Des verres de composition différente, mais renfermant les mêmes proportions centésimales d'oxyde de plomb, ne noircissent pas toujours avec une égale intensité. Les verres durs, avec 7 pour 100 environ d'oxyde de plomb, se recouvrent superficiellement d'une pellicule gris foncé, tandis que les verres mous prennent une coloration noire intense.

Cette coloration noire résulte de la séparation de plomb à l'état métallique, qui, sous forme de gouttelettes d'une finesse extrême, microscopiques, mais que l'on peut apercevoir nettement, enveloppe la masse vitreuse. Avec les verres contenant de l'oxyde de plomb, ce métal se sépare sous l'influence de l'action réductrice de la flamme. Il est par suite étonnant que la coloration noire du verre, par conséquent la réduction de l'oxyde de plomb à l'état métallique, puisse être produite par la flamme la plus oxydante, même par la pointe de la flamme la plus extérieure du chalumeau à gaz oxyhydrogène. Mais ce phénomène surprenant s'explique si l'on songe qu'une flamme, tant que l'œil peut l'apercevoir, renferme encore des corps non brûlés, c'est-à-dire réducteurs. Ceux-ci donnent lieu à la séparation de plomb métallique, qui, une fois mis en liberté, est immédiatement enveloppé par la masse vitreuse fluide et soustrait à l'influence oxydante de l'oxygène. Si sur une gouttelette de verre déjà noircie, on fait fondre un petit fragment de potasse ou de soude, on produit à la surface un verre très facilement fusible, mobile, qui renouvelle constamment la surface et qui par conséquent ne peut pas envelopper d'une manière durable le plomb métallique ; la couleur noire disparaît alors rapidement dans la pointe de la flamme du chalumeau et on ne peut que difficilement et incomplètement la faire reparaître.

La recherche du plomb dans un verre n'offre par suite aucune difficulté et avec un peu d'habitude on peut en évaluer approximativement la quantité. Les émaux, les glaçures, etc., peuvent aussi être essayés de la

même manière ; et ici la réaction acquiert même un très grande importance pratique.

La flamme du chalumeau exerce sur les *verres plombeux* une action réductrice, mais les *verres d'oxyde d'étain*, ainsi que les *glaçures* et les *émaux* préparés avec ces verres, ne se modifient pas dans les mêmes conditions. Si donc on veut, par exemple, rechercher le plomb dans la glaçure d'une poterie, qui ne doit pas contenir d'oxyde de plomb, il suffit d'en chauffer un échantillon comme il vient d'être dit et, si on voit apparaître la coloration noire, on peut affirmer la présence de l'oxyde de plomb vénéneux.

La réaction précédente, qui permet de découvrir le plomb dans les verres, les émaux etc., peut être rendue beaucoup plus sensible à l'aide du procédé suivant, un peu différend de celui qui vient d'être décrit.

Au lieu de soumettre un échantillon de verre à l'action du chalumeau, on peut aussi introduire l'objet à essayer dans un tube de verre de 6 à 7 mm. de diamètre intérieur et chauffer le tube au rouge pendant longtemps, en plaçant au-dessous une lampe à gaz ou à alcool. Pendant le chauffage, on fait passer à travers le tube un courant lent d'un gaz réducteur quelconque, par exemple de gaz d'éclairage ordinaire ou d'hydrogène. Si le verre essayé renferme du plomb, il se produit également dans ces conditions une coloration noire intense. Si le verre ou l'émail ne renferme pas de plomb, mais de l'oxyde d'étain, il se produit à la surface un reflet métallique noirâtre, mais qui disparaît si l'on expose l'échantillon dans la flamme directe du chalumeau, ce qui sur un autre échantillon peut ne pas se produire. Cela fournit par conséquent un moyen extrêmement simple de distinguer les émaux ou les verres d'étain sans plomb d'avec les émaux ou les verres de cryolithe.

Ce procédé permet en outre de reconnaître certaines particularités qui, généralement, ne peuvent pas être déterminées par l'analyse chimique.

Ainsi, par exemple, des émaux et surtout des glaçures pour poteries sont déposées sur des vases ou autres objets métalliques en couche superposées de composition différente. Une lamelle de ces émaux, traitée dans le tube de verre (en ne chauffant pas assez fortement pour qu'il y ait fusion) montre qu'elle est la couche qui est exempte de plomb et en outre, si la différence dans la teneur en plomb des différentes couches est assez grande, on aperçoit des différences de coloration, qui indiquent l'épaisseur des couches.

Nous ferons remarquer à ce propos que les glaçures sans plomb des ustensiles de cuisine sont fréquemment appliquées sur un fond d'émail plombeux, que par suite il vaut toujours mieux employer le tube de verre pour rechercher le plomb dans de pareils émaux.

L'exemple suivant montre quels excellents services rend quelquefois cette réaction ; il y a déjà longtemps qu'on s'était demandé comment on pourrait reconnaître si deux verres réunis ensemble avaient été soudés au moyen d'un flux plombeux. Un fragment de deux verres réunis, chauffé

dans le tube de verre au milieu d'un courant de gaz d'éclairage, a donné sur la ligne de séparation un trait fin noirâtre, qui indiquait nettement que le flux employé pour le collage renfermait du plomb.

La flamme du chalumeau rend encore d'excellents services pour la caractérisation des oxydes métalliques colorants.

Comme on l'a dit précédemment, les verres peuvent être colorés en vert par une addition d'oxyde de fer, d'oxyde d'uranium, d'oxyde de chrome et d'oxyde de cuivre. Les couleurs de fer et d'uranium ne peuvent pas être méconnues, mais il est plus difficile de se prononcer pour les colorations dues au cuivre et au chrome.

La flamme du chalumeau permet de faire la distinction rapidement et sûrement.

Les verres de chrome, de fer et d'uranium ne changent pas dans la flamme du chalumeau, tandis que l'oxyde de cuivre dans le verre est réduit à l'état métallique de la même manière que l'oxyde de plomb dans les verres plombeux. Toutefois, la réduction de l'oxyde de cuivre ne réussit bien et sûrement que dans la flamme intérieure réductrice, et elle est difficile et incertaine dans la flamme extérieure.

Si l'on chauffe, dans la partie réductrice de la flamme du chalumeau, un petit morceau de verre coloré en vert par de l'oxyde de cuivre (ou un vert d'albâtre, un émail, etc., colorés en bleu par le même corps), on trouve, après le refroidissement de la goutte, la surface de celle-ci colorée partiellement ou entièrement en rouge transparent par du cuivre séparé. En frottant avec un corps dur, on peut aussi, dans la plupart des cas, reconnaître nettement l'éclat métallique caractéristique. Fréquemment, lorsque le verre essayé ne renferme que peu de cuivre, certaines parties offrent une coloration pourpre intense, transparente. C'est également une preuve de la présence de cuivre métallique, car, comme on le sait, ce dernier communique au verre dans lequel il se trouve dissous à l'état métallique une couleur pourpre.

Cette réaction devient moins nette ou ne se produit pas du tout lorsque le verre essayé contient des quantités plus ou moins grande d'oxyde de plomb. La coloration noire superficielle, qui se produit alors dans les mêmes conditions, peut rendre la couleur du cuivre non perceptible pour l'œil. En frottant la surface avec un objet dur (avec de l'agate), on réussit cependant dans un grand nombre de cas, surtout lorsque l'essai a été chauffé pendant longtemps, à faire apparaître l'éclat du cuivre en quelques points isolés. Mais, dans tous les cas, la méthode dont il vient d'être question n'offre pas une exactitude suffisante lorsqu'on l'applique à la recherche du cuivre dans les verres plombeux.

Au lieu d'exposer l'échantillon de verre dans la flamme directe du chalumeau, on peut aussi le chauffer dans le tube de verre au milieu d'un courant de gaz d'éclairage ou d'hydrogène. Le cuivre se sépare alors uniformément sur toute la surface, ou celle ci prend, si la teneur en cuivre est faible, une coloration rouge intense.

Les verres *rouges* transparents qui doivent leur couleur à de l'or ou à

du cuivre métalliques dissous par le verre, offrent entre autres le caractère suivant : refroidis rapidement après avoir été chauffés à une haute température, ils paraissent complètement incolores et ils ne prennent la couleur qui leur est propre que par le recuit. Avec les verres rouges transparents de cette sorte, on peut quelquefois être embarassé de savoir si l'on a affaire à un verre d'or ou à un verre de cuivre, la détermination préalable à l'aide de l'œil est surtout difficile avec les verres opaques ou les émaux. Si l'on chauffe dans le tube de verre, à l'aide du chalumeau, un petit morceau du verre à essayer et si on les étire un peu tous les deux lorsqu'ils sont ramollis, la couleur produite par l'or ne présentera, après le refroidissement de l'essai, aucune altération, tandis que les verres de cuivre rouges paraîtront complètement incolores. Cette différence est due à ce que le dépôt qui produit la coloration rouge dans les verres d'or a besoin pour se redissoudre du rouge blanc le plus intense, tandis que, pour les verres colorés en rouge par le cuivre, la température de la flamme du chalumeau est suffisante.

On observera les mêmes phénomènes, si l'on chauffe des fragments du verre à essayer dans la flamme directe du chalumeau. Mais comme les verres dont il s'agit ici sont dans la majorité des cas des verres fortement plombeux, le noircissement superficiel qui se produit trouble un peu le phénomène. C'est pourquoi il est convenable de soustraire l'échantillon à l'influence réductrice de la flamme directe du chalumeau, en le plaçant dans un tube de verre. En combinant les deux méthodes, on peut naturellement reconnaître avec certitude si l'on a affaire à un verre plombeux ou à un verre sans plomb.

Détermination quantitative des différents éléments du verre. — L'analyse du verre n'a souvent pour but que d'établir si la composition du verre fabriqué dans une usine n'a pas subi de modification avec le temps, notamment si les pertes d'alcali occasionnées par volatilisation ou par formation de fiel de verre ne sont pas trop élevées. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de doser tous les éléments du verre ; il suffit de connaître la quantité de silice, l'ensemble de l'alumine, de l'oxyde de manganèse et de l'oxyde de fer, la quantité de chaux et éventuellement d'oxyde de plomb et enfin celle des alcalis. On procède souvent de la façon suivante : Le verre finement pulvérisé est désagrégé à l'aide d'un mélange de carbonate de soude et de potasse, comme il a été indiqué au sujet de l'argile. Après dissolution de la masse fondue dans l'acide chlorhydrique on dose la silice et l'ensemble alumine, oxyde de manganèse et oxyde de fer. La différence avec 100 donne les alcalis. Si le verre est plombeux, on dissout la masse fondue dans l'acide azotique et non dans l'acide chlorhydrique. Le grand inconvénient de cette manière de procéder c'est que les corps dont le dosage est le plus important, les alcalis, ne sont déterminés que par différence et que le résultat obtenu est entaché d'une erreur égale à la somme des erreurs commises sur tous les autres dosages. Il est par suite préférable d'effectuer la désagrégation non avec les carbonates alcalins mais avec l'acide fluorhydrique et de doser directement les alcalis

après avoir précipité simultanément le fer, l'alumine et la manganèse, puis la chaux et la magnésie. On se contente dans ce cas de doser la silice par différence, parcequ'une variation de la proportion de ce corps est bien loin d'exercer une influence aussi grande qu'une égale variation de la proportion des alcalis. L'emploi de cette méthode permet en même temps la séparation de la potasse et de la soude, ce qui est d'une grande importance pour beaucoup de verres.

L'analyse complète des verres et surtout des émaux et glaçures présente parfois de notables difficultés et il n'est pas toujours possible d'indiquer une marche d'analyse applicable à tous les cas. Il est par suite toujours nécessaire de faire précéder l'analyse quantitative d'une analyse qualitative. Indépendamment des oxydes colorants, dont le dosage ne peut être décrit en détail ici, le nombre des substances que l'on peut trouver dans les verres, et surtout dans les émaux, est assez grand. Outre les substances déjà nommées, on y trouve dans certaines circonstances la baryte, l'oxyde d'étain, l'oxyde de zinc, l'acide borique, l'antimoine, l'arsenic, les acides fluorhydrique et phosphorique. L'analyse qualitative peut seule indiquer quelle est la marche la plus avantageuse à suivre dans l'analyse quantitative.

Certains éléments du verre motivent des précautions particulières lors de la désagrégation. Lorsque le verre contient du manganèse, la masse fondue obtenue avec le carbonate alcalin ne doit pas être traitée par un acide dans un récipient en platine, car il peut arriver que cette masse renferme des dérivés oxydés du manganèse fournissant un dégagement de chlore avec l'acide chlorhydrique. Ce chlore doit être préalablement éliminé par une longue ébullition ou, en l'absence de baryum, par addition d'un peu d'acide sulfureux.

La désagrégation des verres plombeux ne doit être faite qu'avec une extrême prudence dans le creuset de platine. Dans ce cas, on remplace le mélange de carbonates par un mélange de carbonate de soude et de salpêtre. Pour 1 gr. de verre, il suffit de 3 à 4 gr. de ce mélange à parties égales. Le creuset ne doit être chauffé qu'à l'extrémité d'une flamme de gaz fortement additionné d'air. En outre, l'élévation de la température doit être très lente, afin d'éviter les projections. Pour empêcher la formation d'une atmosphère réductrice au milieu du creuset et par suite la production de plomb métallique, qui détruirait aussitôt le creuset de platine, ce dernier doit être placé dans une position inclinée. Dans aucun cas, la flamme ne doit environner complètement le creuset, car il se formerait infailliblement une atmosphère réductrice à l'intérieur du creuset. Pour dissoudre la masse fondue, on emploie l'acide azotique de préférence à l'acide chlorhydrique, le chlorure de plomb étant peu soluble.

Pour les verres de composition simple, on fait deux attaques, l'une par les carbonates alcalins et l'autre par l'acide fluorhydrique. Cette dernière sert pour le dosage des alcalis. Il est bon de doser de nouveau l'alumine, la chaux, etc., dans cette seconde attaque, afin d'obtenir une plus grande certitude.

Pour les deux attaques, il est nécessaire que le verre soit très finement pulvérisé. On y parvient facilement en chauffant fortement l'échantillon à pulvériser, puis en l'humectant d'eau, ce qui a pour effet de rendre le verre extrêmement cassant. Avant d'être broyée, la masse humectée doit être complètement séchée. Les mortiers en acier dur, dits mortiers à diamants, employés dans l'analyse des minéraux conviennent parfaitement pour ce broyage. La poudre obtenue est ensuite passée au mortier d'agate pour la rendre impalpable.

L'attaque est conduite exactement comme il a été dit pour l'analyse de l'argile, mais pour les verres plombeux on emploie de premier abord l'acide azotique, à la place de l'acide chlorhydrique, lors de la désagrégation par l'acide fluorhydrique. Comme les verres contiennent toujours une grande quantité de silice, l'action de l'acide fluorhydrique sur la poudre doit être conduite avec beaucoup de ménagements, car il pourrait y avoir des pertes en raison du violent dégagement de chaleur.

Lorsqu'un verre ou une glaçure contiennent simultanément du plomb et de l'étain, comme c'est le cas de la glaçure blanche qui recouvre les carreaux céramiques employés à la construction des poêles, il se forme de l'oxyde d'étain insoluble lorsqu'on dissout la masse fondue dans l'acide azotique. Si l'on se servait d'acide chlorhydrique, il se formerait du chlorure de plomb peu soluble. Dans ce cas, le mieux est de dissoudre la masse dans l'acide azotique, de l'évaporer à la façon ordinaire et de sécher le résidu pour rendre la silice insoluble. Le précipité ainsi obtenu, composé de silice et d'oxyde d'étain, est bien lavé, séché puis calciné dans un creuset en nickel ; on le désagrège ensuite par la potasse caustique dans ce même creuset. En dissolvant alors la masse dans l'acide chlorhydrique, on obtient du chlorure stannique soluble, tandis que la silice peut être insolubilisée à la façon ordinaire. Il n'est pas convenable de doser l'étain sur le produit de cette attaque, car il peut y avoir eu des pertes de chlorure d'étain par volatilisation, lors de l'évaporation et de la dessiccation de la silice. Pour tous les verres ou glaçures stannifères, le mieux est de doser l'étain sur une attaque spéciale par le carbonate de soude et le soufre, en procédant d'après la description détaillée donnée au sujet des émaux renfermant de l'étain et de l'arsenic.

Au lieu de l'acide azotique, on peut aussi employer de l'acide chlorhydrique pour dissoudre le produit de l'attaque des verres plombeux. Dans ce cas, la silice doit être longuement lavé à l'eau chaude, ou même bouillante, pour dissoudre les dernières traces de chlorure de plomb.

Dans la liqueur séparée de la silice, on précipite d'abord le plomb. Si le verre ne contient pas de baryte, comme c'est le cas général, on précipite le plomb par un excès d'acide sulfurique et on évapore au bain-marie pour chasser l'acide azotique, si celui-ci a été employé. Le sulfate de plomb séparé est recueilli par filtration et lavé, d'abord avec de l'eau additionnée d'acide sulfurique. Si la liqueur renferme à la fois du plomb et du baryum, le premier doit être précipité par l'hydrogène sulfuré. Dans la liqueur filtrée, la baryte est précipitée par l'acide sulfurique.

Les autres éléments ne sont dosés qu'après élimination du plomb ou de la baryte.

Dosage de l'alumine et de l'oxyde de fer. — Si le verre est exempt d'oxydes de zinc et de manganèse, on emploie directement la liqueur filtrée de la silice pour le dosage de l'alumine et de l'oxyde de fer. On amène la solution à un volume déterminé et on en emploie une fraction connue pour la précipitation de l'alumine et de l'oxyde de fer. On dose le fer seul sur une autre portion. Ces dosages s'effectuent exactement comme il a été décrit pour l'analyse de l'argile. S'il s'agit de doser de très petites quantités d'oxyde de fer, il est préférable d'employer la totalité de la liqueur séparée de la silice pour la précipitation de l'alumine et de l'oxyde de fer, tandis qu'on dose le fer dans le produit d'une attaque spéciale portant sur 5 gr. de verre.

Dosage de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de manganèse. — Si l'un de ces oxydes ou les deux sont contenus dans un verre ou une glaçure, la liqueur séparée de la silice est additionnée d'ammoniaque jusqu'à formation d'un faible précipité, que l'on redissout dans 2 ou 3 gouttes d'acide chlorhydrique. On ajoute alors un excès d'acétate d'ammoniaque en dissolution et on porte à l'ébullition. Dans ces conditions, l'alumine et l'oxyde de fer se précipitent à l'état d'acétates basiques, tandis que le manganèse et le zinc restent en solution. Il est bon de redissoudre le précipité recueilli par filtration et de le précipiter à nouveau de la même façon. Finalement, on le dissout dans l'acide chlorhydrique et l'on y dose l'alumine et l'oxyde de fer comme il a été décrit plus haut.

Dans la liqueur acétique filtrée, on précipite le zinc par l'hydrogène sulfuré. La liqueur séparée du zinc, ou, s'il n'y a pas de zinc, celle dont on a séparé les acétates de fer et d'alumine, sert au dosage du manganèse. On chauffe la solution dans une fiole d'ERLENMEYER jusqu'au voisinage de l'ébullition, on ajoute de l'ammoniaque exempte d'acide carbonique (qui ne doit pas troubler une solution étendue de chlorure de calcium), jusqu'à ce que l'odeur ammoniacale soit juste perceptible, puis on fait passer dans le ballon un lent courant d'air chargé de vapeurs de brome. Pour cela, on fixe sur la fiole un bouchon portant deux tubes, l'un pénétrant jusqu'au fond, l'autre étant relié à une trompe à eau ; l'air aspiré traverse un flacon de WOULF partiellement rempli de brome et d'eau. L'opération est prolongée pendant 10 à 15 minutes. L'air doit être complètement exempt d'acide carbonique, afin d'éviter la précipitation de la chaux à l'état de carbonate ; dans ce but, il doit traverser préalablement une solution de potasse.

Dans ces conditions, le manganèse est précipité à l'état d'hydrate de bioxyde. On filtre ce précipité, on le lave à fond, puis on le calcine et on le pèse à l'état d'oxyde salin, Mn^3O^4. Si l'on désire obtenir une plus grande exactitude, on redissout le précipité dans l'acide chlorhydrique, et on précipite le manganèse à l'état de carbonate par le carbonate de sodium ou à l'état de sulfure par le sulfure d'ammonium jaune. Après lavage et des-

siccation, les deux précipités sont transformés en oxyde salin par une forte calcination.

Dosage de la chaux et de la magnésie. — La chaux et la magnésie se dosent dans la liqueur séparée de l'oxyde de manganèse ou dans le filtratum de l'oxyde de fer et de l'alumine, s'il n'y avait ni zinc ni manganèse. On opère comme il a été dit au sujet de l'argile. Avant de doser la magnésie, il est nécessaire d'éliminer le sulfate d'ammonium, si celui-ci a été ajouté lors du dosage du zinc.

Dosage des alcalis. — La potasse et la soude sont dosées sur le produit de l'attaque par l'acide fluorhydrique, exactement comme dans l'analyse des argiles. La séparation de la potasse d'avec la soude, qui n'est pas toujours nécessaire dans l'analyse de l'argile, est toujours importante dans l'analyse du verre.

Dosage de l'acide sulfurique. — Il arrive très souvent que les verres préparés à l'aide de sulfate de sodium contiennent une notable quantité de ce sel non transformé. Le dosage de l'acide sulfurique est nécessaire dans ce cas. La liqueur séparée de la silice est amenée à un volume connu ; on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum sur une portion connue, tandis que les autres éléments sont dosés sur l'autre portion.

Dosage du fluor. — Lorsqu'un verre contient du fluor, l'analyse exige des précautions particulières, car lors de l'évaporation à la façon ordinaire de la solution renfermant la silice, il y aurait dégagement de fluorure de silicium, ce qui entraînerait la perte totale du fluor et la disparition d'une partie de la silice. Le mieux est d'employer dans ce cas le procédé indiqué par Berzélius. La masse fondue est dissoute aussi bien que possible dans l'eau pure, sans addition d'un acide, en la faisant bouillir pendant longtemps. On filtre ensuite et on lave le résidu d'abord à l'eau bouillante puis avec une solution de carbonate d'ammonium. La liqueur renferme la totalité du fluor sous forme de fluorure de sodium et en outre du carbonate, du silicate et de l'aluminate de soude. En chauffant cette solution pendant longtemps après l'avoir additionnée de carbonate d'ammonium et en remplaçant ce sel au fur et à mesure de sa volatilisation, il se forme un précipité de silice et d'alumine que l'on filtre et lave au carbonate d'ammonium. Une petite partie de la silice reste encore dans la solution alcaline ; pour l'obtenir, on ajoute à la liqueur filtrée une dissolution ammoniacale d'oxyde de zinc, on évapore jusqu'à disparition de toute l'ammoniaque et on filtre le précipité, qui renferme du silicate de zinc et de l'hydroxyde de zinc. On dissout le précipité dans l'acide azotique et l'on insolubilise la silice à la façon ordinaire, comme dans le cas ordinaire de la désagrégation par les carbonates alcalins.

La liqueur alcaline renferme le fluor à l'état de fluorure de sodium, à côté des différentes bases. Pour neutraliser la majeure partie des alcalis, on ajoute de l'acide chlorhydrique, mais en quantité assez faible pour que le liquide reste encore fortement alcalin. Le liquide bouillant est additionné de chlorure de calcium dissous tant qu'il se forme un précipité de fluorure et de carbonate de calcium. On lave bien ce précipité, on

le calcine dans un creuset de platine, on recouvre la masse calcinée d'un peu d'eau, puis on ajoute un faible excès d'acide acétique. On évapore alors au bain-marie, puis on sèche le résidu à la même température jusqu'à disparition de l'odeur d'acide acétique. On traite par l'eau le précipité d'acétate et de fluorure de calcium de façon à dissoudre le premier. Si le précipité de fluorure et de carbonate de calcium était traité par l'acide acétique avant d'être calciné, le lavage du fluorure serait difficile, tandis qu'il est facile après calcination. Le fluorure de calcium est séché, calciné et pesé ; on en déduit la proportion de fluor. Pour être sûr qu'on se trouve en présence de fluorure de calcium pur, il est bon de transformer le précipité obtenu en sulfate de calcium et de s'assurer que le poids de ce dernier correspond bien à celui du fluorure.

Dosage de l'étain, de l'arsenic et de l'antimoine. — A côté de l'oxyde d'étain, les émaux renferment souvent une notable quantité d'arseniates et d'antimoniates. Dans ce cas, il est nécessaire de séparer préalablement l'étain, l'arsenic et l'antimoine par une attaque convenable de toutes les autres substances. Pour cela, on attaque 1 gr. de poudre de verre, dans un creuset de porcelaine, par 6 gr. d'un mélange à parties égales de carbonate de sodium et de soufre. Après refroidissement, on traite la masse fondue par l'eau et on sépare la solution jaune du résidu par filtration. Pour le lavage, on se sert d'une solution de sulfure de potassium ; la solution renferme l'étain, l'arsenic et l'antimoine, tandis que toutes les autres substances, à l'exception des alcalis, restent dans le résidu.

Les indications concernant la séparation de l'étain, de l'arsenic et de l'antimoine ont été données dans la première partie de cet ouvrage, à laquelle nous devons renvoyer.

Dosage de l'acide phosphorique. — L'acide phosphorique est introduit dans les verres opaques et les émaux sous forme de phosphate de calcium ; son dosage est rendu difficile par ce fait que le phosphate de calcium n'est que partiellement décomposé par le carbonate de sodium fondu. On opère la désagrégation comme il a été décrit p. 190 pour les verres fluorés. La solution obtenue après séparation de la silice par le carbonate d'ammonium et la dissolution ammoniacale d'oxyde de zinc est amenée à un volume connu ; sur une petite portion, on recherche l'acide phosphorique à l'aide d'une solution azotique de molybdate d'ammoniaque. Si on ne trouve pas d'acide phosphorique, on dose le fluor qui pourrait exister, sous forme de fluorure de calcium, dans le reste de la solution. Si la solution renferme de l'acide phosphorique, on le précipite par l'azotate d'argent sous forme de phosphate argentique. La liqueur filtrée est débarrassée de l'excès d'argent par le chlorure de sodium, puis on y dose le fluor sous forme de fluorure de calcium. La majeure partie de l'acide phosphorique se trouve dans le résidu primitif et avec la silice.

Il est plus sûr de doser l'acide phosphorique sur le produit d'une attaque spéciale par l'acide fluorhydrique. Cette attaque est conduite d'une façon un peu différente, en ce sens que la quantité d'acide sulfurique ajoutée est réduite au strict nécessaire et qu'on arrête l'évaporation dès

que tout le fluor est dégagé. Si le chauffage était continué jusqu'au moment où l'acide sulfurique commence à s'évaporer, il y aurait lieu de redouter des pertes d'acide phosphorique. Le dosage de l'acide phosphorique s'effectue alors à l'aide de la méthode au molybdate, comme il est indiqué dans le chapitre consacré aux engrais.

Dosage de l'acide borique. — Le dosage de l'acide borique était autrefois souvent complètement négligé. Lorsque sa présence avait été reconnue, on se contentait de le déterminer par différence car son dosage était considéré comme très difficile. Actuellement, on possède de meilleures méthodes pour ce dosage ; la plus recommandable est la distillation de l'acide borique avec de l'alcool méthylique. Le dosage de l'acide borique s'effectue sur le produit d'une attaque spéciale par le carbonate de soude ou de potasse. La masse fondue est reprise par l'eau, acidulée par l'acide azotique ou acétique, puis le bore est chassé sous forme de borate de méthyle par plusieurs distillations avec de l'alcool méthylique. Le procédé primitif consiste alors à fixer l'acide borique sous forme de borate da calcium en agitant la liqueur distillée avec une quantité suffisante (1 gr. 5 CaO pour 0 gr. 1 B^2O^3) de chaux, préalablement calcinée, pesée et mise en suspension dans l'eau. Après évaporation et calcination, l'augmentation du poids de la chaux correspond à la teneur en B^2O^3. La liqueur ne doit pas renfermer d'acide chlorhydrique, car il se formerait du chlorure de calcium, qui ne peut être transformé en chaux par calcination, comme le font l'azotate et l'acétate.

Ce procédé fournit de bons résultats, mais il subsiste une certaine difficulté en ce sens qu'il n'est pas facile de peser exactement une grande quantité de chaux, en raison de sa grande hygroscopicité.

C'est pour cette raison que Gooch et Jones ont remplacé la chaux par le tungstate de sodium. Cette substance possède les propriétés nécessaires d'être soluble dans l'eau, de revenir à son poids primitif après évaporation et chauffage jusqu'à fusion et enfin de ne pas attirer l'humidité de l'air. Pour être certain que le tungstate de sodium ne contient pas d'acide carbonique, on lui ajoute un peu d'acide tungstique libre lors de la fusion, avant de le peser. Si l'on ajoute de l'acide borique à une solution de tungstate de soude ainsi préparée, qu'on l'évapore et qu'on chauffe le résidu jusqu'à fusion, il y a formation de borotungstate de sodium dont le poids correspond au poids primitif augmenté du poids de trioxyde de bore ajouté ; il y a bien une petite perte de ce dernier, mais elle est insignifiante.

Classen utilise cette substance et opère comme suit le dosage de l'acide borique ; on commence par monter l'appareil représenté qar la figure 98 qui se compose d'un bain de paraffine et de l'appareil à distillation proprement dit. Le récipient à distillation *a* est construit au moyen d'une pipette de 150 à 200 cm³, dont le tube courbé en S doit avoir au moins 7 mm. de diamètre, afin qu'il ne puisse pas être obstrué par une colonne d'eau. Le réfrigérant de Liebig, supporté par une pince, est relié d'une part au récipient à distillation *a* et de l'autre à une fiole d'Erlenmeyer ; un

tube a deux boules fixé sur cette dernière forme fermeture hydraulique. En faisant glisser le réfrigérant dans la pince, on peut plonger le récipient *a* dans le bain de paraffine ou l'en retirer suivant les besoins.

La solution à analyser neutre ou alcaline est faiblement acidulée par l'acide azotique, acétique ou sulfurique en présence de phénolphtaléine, puis introduite dans le récipient *a*, que l'on plonge ensuite peu à peu dans le bain de paraffine déjà chauffé. La fiole contient la solution aqueuse de de tungstate de sodium préalablement fondu dans un creuset de platine et exactement pesé (4 à 7 gr. pour 0 gr. 15 environ de B^2O^3) ; le tube à boules contient un peu d'eau. Pendant la distillation, la fiole est refroidie



Fig. 98. — Appareil pour le dosage de l'acide borique.

avec de la glace. On distille d'abord jusqu'à sec, puis on chauffe le résidu au bain de paraffine à 130-140°, afin de chasser les dernières traces d'humidité, car l'alcool méthylique agit d'autant plus efficacement qu'il y a moins d'eau en présence. On ajoute alors au résidu à six reprises 10 cm³ d'alcool méthylique, en distillant chaque fois jusqu'à sec. Si l'on a acidulé par l'acide azotique ou sulfurique, il est bon d'ajouter 2 cm³ d'eau entre la deuxième et la troisième distillation, ainsi qu'entre la quatrième et la cinquième, parce que les nitrates et les sulfates étant insolubles dans l'alcool méthylique peuvent l'empêcher d'agir sur l'acide borique. L'addition d'eau est inutile, si on s'est servi d'acide acétique, l'acétate étant soluble

dans l'alcool. Par contre, on doit ajouter quelques gouttes d'acide acétique à l'alcool méthylique lors de la quatrième addition et des suivantes, pour maintenir la réaction acide du résidu, l'acétate ayant de la tendance à devenir alcalin.

Il est bon de laisser le tungstate pendant longtemps en contact avec le distillatum. Le contenu de la fiole étant bien mélangé, on l'abandonne au repos pendant une demi-heure. La solution fortement concentrée dans une capsule de platine est recueillie dans le creuset dans lequel le tungstate a été primitivement pesé ; on évapore à sec, on chauffe jusqu'à fusion et on pèse. Lorsqu'on a distillé avec de l'acide acétique, on étend la masse fondue sur les parois du creuset de façon à faciliter la réoxydation au contact de l'air de l'acide tungstique réduit par l'action de l'acétate. Après refroidissement, la masse fondue doit être blanche.

Un grand excès d'acide, surtout d'acide sulfurique, est nuisible lors de la distillation, parceque cet acide passe avec l'alcool méthylique même à 100°, lorsque son excès est un peu considérable ; une partie de cet acide est énergiquement retenue par le tungstate et la proportion d'acide borique est trouvée trop forte ; en prenant cette précaution, c'est avec l'acide sulfurique qu'on obtient les résultats les plus exacts.

Pour s'assurer que le résidu de la distillation est exempt d'acide borique, on l'essaie au papier de curcuma. Le procédé n'est pas applicable en présence de chlore ou d'autres halogènes, ces corps passant dans le distillatum.

La recherche des petites quantités de substances employées comme colorants ou décolorants ne peut être décrite ici. Nous nous bornerons à dire que la marche de l'analyse est la même que pour le dosage des éléments principaux, mais il faut opérer sur des attaques spéciales effectuées sur une grande quantité de substances, 10 gr. par exemple.

Essai de la résistance. — La condition la plus importante que doit remplir le verre est évidemment une résistance suffisante à l'eau, aux acides, aux solutions salines et aux agents atmosphériques. Il n'existe pas de verre résistant absolument à ces influences, mais le degré de résistance est extrêmement variable et dépend en première ligne de la composition du verre. Certains verres se troublent très rapidement à l'air ou se recouvrent d'une couche humide à laquelle la poussière adhère fortement. Un très bon indice de la résistance d'un verre est, par suite, la permanence de son éclat. Les verres renfermant beaucoup de potasse se recouvrent à l'air au bout de quelque temps d'une couche humide, les verres sodico-potassiques et même les verres à base de soude seule possèdent cette propreté dès que la proportion des alcalis dépasse notablement celle de la chaux. Une augmentation de la proportion de silice rend le verre plus résistant aussi bien que l'augmentation de la teneur en chaux, mais les verres de ce genre fondent à plus haute température et sont difficiles à travailler. Comme on a une tendance à économiser le combustible et à obtenir du verre plus facile à travailler, on est conduit à augmenter la proportion des alcalis, ce qui fournit des verres d'un bel aspect au début, mais d'une

résistance insuffisante. Pour les usages chimiques, on a même vendu des verres qui, agités avec de l'eau pendant un temps très court, lui cédaient assez d'alcali pour colorer en rouge la phénolphtaléine, par exemple. Ce n'est que dernièrement qu'on est parvenu à éviter les inconvénients que présente le travail des verres pauvres en alcalis et cela, en remplaçant une partie de la silice par de l'acide borique. Les verreries SCHOTT et Cie, d'Iéna, ont créé des types de verre correspondant parfaitement à tous les usages, en remplaçant partiellement la silice par les acides borique et phosphorique et en employant l'oxyde de zinc et la magnésie en même temps que les bases ordinaires. Les différentes sortes de verres borosilicatés d'Iéna ont trouvé un très bon accueil auprès des chimistes.

L'essai fondamental des verres et glaçures s'effectue à l'aide du procédé indiqué par WEBER à la suite d'un concours. Ce procédé consiste à exposer l'objet en verre, nettoyé à l'eau puis à l'alcool, à l'action des vapeurs d'acide chlorhydrique fumant pendant 24 heures. Dans ce but, les objets sont placés sous une cloche contenant une capsule pleine d'acide chlorhydrique (fig. 99) ; ils sont posés sur un triangle en verre. On retire les objets au bout de 24 heures et on laisse évaporer l'acide condensé à l'abri de la poussière. On constate alors la présence d'un dépôt plus ou moins abondant suivant la résistance du verre ou de la glaçure. Les verres et les glaçures défectueux se recouvrent d'un épais enduit blanc, les meilleurs d'un faible dépôt, tandis que les verres et glaçures de bonne qualité ne présentent qu'une légère buée. Les meilleures sortes seules restent presque complètement inaltérées.



Fig. 99. — Essai de la résistance chimique du verre.

Ce procédé est encore considéré comme décisif pour tous les objets d'usage courant en verre soufflé, pour le verre à vitres et à glaces, pour les glaçures d'ustensiles de matériaux de construction. Mais pour les verres destinés aux usages chimiques, on a expérimenté d'autres procédés permettant d'établir directement le poids des substances cédées par une surface de verre de grandeur donnée à l'eau ou à une solution acide ou alcaline, en un temps déterminé. Pour arriver à ce résultat, on peut établir la perte de poids subie par un ballon de dimensions déterminées dans un temps donné.

On peut aussi titrer l'alcali dissous par l'eau, en présence d'un indicateur sensible ; cette méthode indiquée en 1884 par HENZOLD et KREUSLER est employée depuis de longues années et avec le plus grand succès par l'Institut physico-technique de Berlin. Enfin KOHLRAUSCH et plus tard H. HABER et H. SCHWENKE (1904) ont proposé de mettre à profit la modification de la conductibilité électrique de l'eau sous l'influence de la dissolution d'une quantité plus ou moins grande d'alcali. La méthode de

WEBER consiste à soumettre plusieurs ballons de 100 cm^3 de capacité, en verre de composition connue, à l'action de l'eau, des acides sulfurique et chlorhydrique dilués, de l'ammoniaque et des solutions faibles d'acide phosphorique et de carbonate de sodium ; cette action est prolongée pendant plusieurs heures, à la température de l'ébullition. Les ballons sont préalablement lavés à plusieurs reprises à l'eau bouillante. La perte de poids subie par les ballons fournit une mesure de leur résistance. Conformément aux conditions de l'emploi dans la pratique, l'ébullition est produite sur une flamme, avec interposition d'une plaque d'amiante ou d'une toile métallique, mais non au bain-marie ; en raison du chauffage plus intense des parois de verre, l'attaque est notablement plus grande dans ces conditions. C'est pour la même raison que la digestion avec de l'eau à 80° environ ne fournit pas de données concordant avec l'épreuve de la pratique.

Des ballons semblables de 100 cm^3 sont soumis à l'action de solutions saturées de baryte, d'autres, de 200 cm^3, à l'action de la potasse normale, pendant deux mois.

Le tableau suivant (p. 197) rend compte du résultat de ces essais. Ce tableau montre l'importance des erreurs analytiques que peut entraîner l'emploi d'un verre non approprié. Il est à remarquer qu'en général les acides attaquent moins le verre que l'eau pure et que ce sont les solutions alcalines qui l'attaquent le plus. On ne doit par suite jamais concentrer les solutions alcalines dans un vase en verre, à moins qu'on ne dispose d'un verre très résistant ; dans le cas contraire, on doit les acidifier au préalable ou, si cela n'est pas possible, opérer l'évaporation dans un vase en platine.

Il existe de très grandes différences entre les différents verres. Les plus fortement attaqués sont les verres renfermant une forte proportion d'alcali ; tel est le verre n° 1, dans lequel le rapport SiO^2 : CaO : $\left\{\begin{matrix} K^2O \\ Na^2O \end{matrix}\right.$ est égal à 17 : 1 : 4. Les verres renfermant moins d'alcali, tel que le verre n° 9, dans lequel le rapport est égal à 8,8 : 1 : 1,5 se comportent bien. Lorsque la proportion d'alcali diminue encore, les verres possèdent une très bonne résistance, même avec une plus forte proportion de silice ; tel est le verre n° 7, dans lequel le rapport indiqué est égal à 4,6 : 1 : 0,9. Le verre reconnu le plus résistant par cette méthode d'essai est un cristal de Bohême à base de potasse et de chaux, complètement exempt de soude, possédant la composition 11,5 : 1 : 1,2, mais en raison de son peu de fusibilité ce verre doit se prêter à peine à la fabrication de récipients et d'ustensiles pour les usages chimiques. Le verre borosilicaté d'Iéna possède une très grande résistance, tout en se prêtant bien à ces usages.

Les très grandes différences existant entre les différentes sortes de verres ressortent nettement de ce tableau. Elles montrent l'importance qu'il y a pour le chimiste à s'assurer de la bonne résistance du verre qu'il emploie. Sans cela, tous les efforts faits pour atteindre une plus grande précision dans les résultats analytiques sont dépensés en pure perte.

Réactifs	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Diminution de poids d'un ballon de 100 cm³ (en milligrammes)									
Action de l'eau, 5 heures.	62,5	31,5	29,5	17	13	9,5	7,5	7,5	5	4,5
Acide sulfurique 25 %, 3 heures.	—	43,5	35	8	7	6,5	5,5	5	5	3
Acide chlorhydrique 12 %, 3 heures. . .	85	—	21	4	2,5	1,5	1	1	0	0
Ammoniaque 10 %, 3 heures	—	—	62	11	8,5	7,5	7,5	6	5	5
Phosphate de soude 2 %, 3 heures . . .	—	—	81	64	40	35,5	34	30	15	12,5
Carbonate de soude 2 %, 3 heures. . . .	283	160	130	124	50,5	45	42	42	26,5	25
Potasse	23	19,5	16,5	10,5	8,5	8,5	8	8	7,5	7
Baryte	14	10,5	8,5	6	5,5	5	5	5	5	4,5
Analyse des verres										
Silice.	76,22	74,09	76,39	68,55	74,48	74,69	66,75	74,12	77,07	74,40
Alumine	—	0,40	0,50	1,85	0,50	0,45	1,31	0,50	0,30	0,70
Chaux CaO.	4,27	5,85	5,50	7,60	7,15	7,85	13,37	8,55	8,10	8,85
Potasse K^2O.	—	7,32	4,94	2,24	6,64	8,64	15,50	4,86	3,75	4,40
Soude Na^2O.	19,51	12,34	12,67	19,75	11,23	8,37	3,07	11,97	10,78	11,65
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Rapport moléculaire : SiO^2 : CaO : $\left\{\begin{matrix}Na^2O\\K^2O\end{matrix}\right\}$...	17 : 1 : 4	1 : 8 : 2,6	13 : 1 : 2,6	8,4 : 1 : 2,5	9,7 : 1 : 2	8,8 : 1 : 1,6	4,6 : 1 : 0,9	8 : 1 : 1,6	8,8 : 1 : 1,5	7,8 : 1 : 1,5

Un essai particulier est encore nécessaire pour les *glaçures* et les *émaux plombifères* appliqués sur les ustensiles de cuisine et les récipients servant à la mesure des liquides. Dans ce cas, ce n'est pas seulement la résistance de la glaçure qui doit être considérée, mais aussi les inconvénients hygiéniques qui peuvent apparaître, lorsque ces ustensiles cèdent du plomb aux liquides qu'ils contiennent. La loi allemande prescrit que la glaçure ou l'émail des ustensiles de ce genre ne doit pas céder de plomb lorsqu'on y fait bouillir du vinaigre à 4 o/o d'acide acétique pendant une demi-heure. Les législations étrangères possèdent des dispositions analogues.

De récentes recherches, notamment celles de M. Pukall [1], ont montré que cette loi n'est pas rigoureusement applicable. L'expérience prouve que tous les ustensiles recouverts d'une glaçure plombifère cèdent du plomb, sans exception, alors même que la pratique a montré leur parfaite innocuité ; la proportion de plomb dissoute est parfois inférieure à 0,001 gr. d'acétate par litre de liquide. Il est par suite probable qu'à l'avenir les dispositions légales fixeront la teneur en plomb maxima tolérée par le liquide bouilli ou spécifieront que le produit de la première ébullition ne doit pas être considéré et que c'est le résultat d'une seconde ébullition qui est seul décisif. Cette façon de faire correspond d'ailleurs à l'usage de la pratique qui veut que les ustensiles soient d'abord rincés avant de servir. Le meilleur procédé pour le dosage du plomb dissous est la méthode colorimétrique indiquée par Pukall. On prépare quatre solutions types renfermant respectivement 0 gr. 1, 0 gr. 05, 0 gr. 01 et 0 gr. 001 d'acétate de plomb par litre. Afin d'obtenir une comparaison plus exacte, il paraît bon de dissoudre l'acétate, non pas dans l'eau pure, mais dans l'eau contenant 4 o/o d'acide acétique. Le plus souvent, on ne se contente pas de préparer ces quatre solutions, on prépare en outre des solutions intermédiaires ou des solutions plus concentrées renfermant jusqu'à 0 gr. 5 par litre. On fait bouillir le récipient à essayer, au bain de sable s'il est nécessaire, avec une solution d'acide acétique à 4 o/o pendant une demi-heure. Pour empêcher l'évaporation, il est bon de placer au-dessus un ballon à fond rond constamment refroidi par circulation d'eau. Après refroidissement, on introduit 10 cm^3 de liquide bouilli et autant de chacune des liqueurs types dans des tubes à essais de même diamètre, puis on ajoute à chacun un égal volume d'une dissolution aqueuse saturée à froid d'hydrogène sulfuré et fraîchement préparé. Après agitation, on voit quelle est la place à donner au liquide bouilli, en raison de sa coloration brune entre les différentes liqueurs types.

Dans certains cas, il est nécessaire d'avoir une indication sur la dureté du verre. Il paraît tout indiqué de se servir d'une échelle de dureté analogue à celle de Mohr, qui est employée en minéralogie. Mais l'expérience montre que cette manière de procéder est inapplicable aux verres car les verres se rayent tous les uns les autres, même les plus tendres rayent les plus

[1] *Sprechsaal*, 1906, n[os] 22 et 23.

durs. Herz et Auerbach ont cherché à déterminer la dureté en appliquant à l'aide d'une pression donnée une petite boule du diamètre donné sur une surface plane. Il est facile de supposer que dans ces conditions la grandeur de la surface de contact doit augmenter à mesure que décroît la dureté du corps examiné. Les déterminations de dureté faites sur un grand nombre de verres ont fourni des résultats absolument inconciliables avec la résistance de ces différentes sortes de verre à l'usure, telle qu'elle est connue par la pratique. Il semble, par suite, que ce procédé mesure plutôt l'élasticité du verre que sa dureté. Lecrenier est parvenu à la conclusion que la seule mesure de la dureté d'un verre est exclusivement fournie par sa résistance à l'usure.

La fragilité du verre ne dépend généralement pas seulement de sa composition, mais aussi et surtout de la marche du refroidissement. Lorsque les molécules du verre chaud et mou n'ont pas trouvé le temps de se mettre en état d'équilibre stable, en raison d'un refroidissement trop rapide, le verre devient fragile, aussi bonne que soit sa composition. Dans ce cas, le verre possède un pouvoir réfringent anormal ; examiné au polarimètre, le verre mal recuit apparaît comme biréfringent. C'est en se basant sur cette observation que Hagenberg [1] a proposé d'examiner au polarimètre les objets en verre avant de les acheter.

[1] *Ver. der Basler Naturl. Ges.* Vol. VI.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE XIX

Chaux, mortiers, ciments et plâtre

CHAPITRE XX

Produits céramiques

CHAPITRE XXI

Verres et glaçures

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

TRAITÉ COMPLET

D'ANALYSE CHIMIQUE

APPLIQUÉE AUX

ESSAIS INDUSTRIELS

AVIS DES ÉDITEURS

La deuxième édition française, entièrement refondue, du *Traité d'analyse chimique appliquée aux essais industriels* de J. Post et B. Neumann comprendra trois volumes grand in-8° d'environ 1000 pages chacun, avec de nombreuses figures ; elle sera publiée en neuf fascicules se vendant séparément et renfermant, autant que possible, un groupe d'industries ayant entre elles certaines analogies. Chaque chapitre est soigneusement revu et complété ; il ne s'agit donc pas d'une simple traduction, mais d'une édition complètement mise à jour. Les additions que les traducteurs ont cru devoir introduire sont intercalées entre crochets.

Le *tome premier* contiendra :

Premier fascicule

1. Eau et eaux résiduaires — Dr *J. H. Vogel.*
2. Combustibles . . . . — Dr *H. Langbein.*
3. Pyrométrie. . . . . — Dr *B. Neumann.*
4. Gaz des fumées, gaz de chauffage, gaz des moteurs et gaz des mines — Dr *B. Neumann.*

Paru, prix 6 fr. 50.

Deuxième fascicule

5. Gaz d'éclairage . . . — Dr *J. Becker.*
6. Carbure de calcium et acétylène. . . . . — Dr *J. H. Vogel.*
7. Pétrole, huiles de goudron, paraffine, cire minérale, huiles de graissage, asphalte. — Drs *C. Engler* et *L. Ubbelohde.*
8. Graisses et huiles, glycérine, bougies, savons — Dr *W. Fahrion.*

Paru, prix 10 fr.

Troisième fascicule

9. Fer . . . . — Prof. *A. Ledebur.*
10. Métaux autres que le fer — Dr *B. Neumann.*

Paru, prix 8 fr. 50

Quatrième fascicule

11. Sels métalliques . . . — Dr *B. Neumann.*
11 *bis.* Métallographie microscopiques. . . . — Dr *P. Goerens.*
12. Acides inorganiques. . — Dr *Benedict.*
13. Soude . . . . . . — Dr *W. Kolb.*
14. Sels potassiques. . . — Dr *Bohemüller.*
15. Potasse et salpêtre . . — Dr *E. Schaefer.*
16. Brome. . . . . . — Dr *Bohemüller.*
17. Chlore et chlorure de chaux. . . . . — Dr *W. Kolb.*
18. Sulfure de sodium, antichlore, alumine, sulfate d'aluminium . . — Dr *W. Kolb.*

En preparation.

Le *tome second* contiendra :

Premier fascicule

19. Chaux, mortiers, ciments et plâtre . . .
20. Poteries. . . . .
21. Verre et glaçures. .

— Professeurs *H. Seger* et *E. Kramer*

Paru, prix 6 francs.

Deuxième fascicule

22. Sucre de betterave . . — Dr *R. Frühling.*
23. Sucre de canne . . . — *M. Pellet* et *G. Chenu.*
24. Amidon et fécule, dextrine, glucose . . . — Dr *E. Parow.*

Paru, prix 8 fr.

Troisième fascicule

25. Bière. . . . . . — Drs *H. Vogel* et *C. Bleisch*
26. Vin. . . . . . . — Dr *B. Kulisch.*
27. Cidre et poiré . . . — *M. Pellet* et *G. Chenu*
28. Alcool. . . . . . — Dr *H. Hanow.*
29. Vinaigre et esprit de bois . . . . . . — Dr *F. Rothenbach*

(Sous presse).

Le *tome troisième* contiendra :

Premier fascicule

30. Engrais commerciaux et fumiers. . . . . — Dr *P. Wagner.*
31. Terre arable et produits agricoles . . . . — Dr *P. Wagner.*
32. Air. . . . . . . — Dr *Ch. Nussbaum.*
33. Huiles volatiles. . . — Dr *J. Helle.*
34. Cuir et matières tannantes . . . . . — Dr *M. Philip.*
35. Colle . . . . . . — Dr *R. Kissling.*
36. Tabac. . . . . . — Dr *R. Kissling.*
37. Caoutchouc et guttapercha . . . . — Dr *Ed. Herbst.*
38. Matières explosives et allumettes . . . — Dr *H. Kast.*

En préparation.

Deuxième fascicule

39. Goudron de houille. . — Dr *G. Schultz.*
40. Matières colorantes et industries qui s'y rattachent. . . . . — Dr *G. Schultz.*

En préparation.

TRAITÉ COMPLET

D'ANALYSE CHIMIQUE

APPLIQUÉE AUX

ESSAIS INDUSTRIELS

PAR

J. POST
PROFESSEUR HONORAIRE A L'UNIVERSITÉ DE GŒTTINGUE

B. NEUMANN
PROFESSEUR A LA TECHNISCHE HOCHSCHULE DE DARMSTADT

Avec la collaboration de nombreux chimistes et spécialistes

DEUXIÈME ÉDITION FRANÇAISE ENTIÈREMENT REFONDUE

Traduite d'après la troisième édition allemande et augmentée de nombreuses additions

PAR

M. PELLET
INGÉNIEUR I. N. A.

G. CHENU
INGÉNIEUR E. P. C.

Licenciés ès-sciences

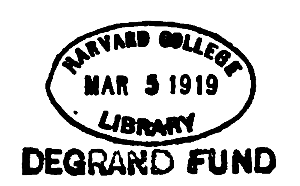
TOME SECOND. — DEUXIÈME FASCICULE

SUCRE DE BETTERAVE. — SUCRE DE CANNE. — AMIDON ET FECULE. DEXTRINE. — GLUCOSE. — DOCUMENTS OFFICIELS CONCERNANT LES PRODUITS ALIMENTAIRES SUCRÉS

Avec 120 figures dans le texte

PARIS
LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN ET FILS
LIBRAIRES DE S. M. LE ROI DE SUÈDE
6, RUE DE LA SORBONNE, 6

1910


HARVARD COLLEGE
MAR 5 1919
LIBRARY

CHAPITRE XXII

SUCRE DE BETTERAVE

Par le professeur Dr R. Frühling (Brunswick)

Généralités. — La seule matière première pour la fabrication du sucre en Europe est la betterave à sucre (*Beta cicla*). La teneur en sucre, teneur à laquelle correspond la valeur de la betterave, a été continuellement accrue par une culture extrêmement scientifique et par la sélection des graines ; elle atteint suivant les variétés, 15 à 20 o/o et plus. En moyenne on traite des betteraves contenant 15 à 18 o/o de sucre.

Au début du travail, les betteraves sont tout d'abord lavées, afin de les débarrasser de la terre et des pierres qu'elles retiennent, puis sont passées au coupe-racines pour être découpées en cossettes. Ces dernières sont soumises à un épuisement méthodique constituant la diffusion. Les cossettes épuisées ou « pulpe » sont livrées à l'agriculture pour l'alimentation du bétail, soit après simple pression, soit après pression et dessiccation. Le jus de diffusion est réchauffé et additionné de lait de chaux pour précipiter la plus grande partie du non-sucre du jus. Cette défécation est suivie de la carbonatation ; celle-ci consiste en un traitement du jus déféqué par l'acide carbonique pour reprécipiter la presque totalité de la chaux dissoute. Le précipité ainsi obtenu est séparé par passage aux filtres-presses et constitue les « écumes » utilisées en agriculture comme amendement. Le jus filtré, après avoir été additionné d'une nouvelle quantité de chaux, moindre que la première fois, est soumis à une deuxième carbonatation, filtré, puis traité à l'acide sulfureux qui, en plus de son action décolorante, précipite encore une partie de la chaux pouvant rester dans le jus. On filtre à nouveau et le jus est évaporé sous un vide partiel, ce qui permet d'abaisser le point d'ébullition, pour être transformé en sirop.

Pour l'évaporation, on emploie depuis un certain temps des appareils spéciaux dits « à grimpage ».

Le sirop peut être soumis lui-même à une nouvelle carbonatation ou à une sulfitation, puis filtré une dernière fois pour séparer les matières précipitées par la concentration. Le sirop obtenu est cuit jusqu'à formation de cristaux et la « masse cuite » obtenue, formée de cristaux de sucre et d'eau-mère, est malaxée à chaud par des malaxeurs spéciaux pour augmenter la grosseur des cristaux et diminuer la richesse en sucre de l'eau-mère. La

de la couche liquide traversée par la lumière et de la quantité de sucre en solution.

La rotation croit proportionnellement avec ces deux derniers facteurs de telle sorte que par exemple dans des conditions identiques une couche de liquide de 200 mm. d'épaisseur produit une déviation double de celle que produirait une couche de 100 mm. d'épaisseur ; de même pour une solution à 20 o/o la déviation est également double de celle produite par une solution à 10 o/o. Si donc dans l'analyse optique du sucre on amène toujours à un même volume une même quantité de substance sucrée, et avec un même dissolvant, si au moyen de tubes spéciaux on opère sur des épaisseurs de liquides toujours égales, si la température et la source lumineuse sont toujours les mêmes, la différence de rotation des diverses solutions ne pourra dépendre que de la différence même existant entre les quantités de substance active contenues dans les solutions.

Il est par suite possible de déterminer la teneur en sucre pur des matières sucrées en se servant de polarimètres. Dans tous ces appareils on produit la polarisation du rayon lumineux à l'aide de prismes en spath taillés et disposés d'une façon déterminée.

Chaque appareil est muni de deux de ces prismes appelés « nicol », le premier, devant lequel est placé la source lumineuse, est fixe ; il produit la polarisation du rayon lumineux entrant dans l'appareil ; c'est le polariseur. Le second placé devant l'œil de l'observateur peut tourner autour de son axe longitudinal dans certains appareils ; il reçoit le rayon polarisé parallèlement à sa direction d'entrée et le laisser passer sans l'affaiblir ni le décomposer lorsqu'on le place dans une position déterminée appelée le point zéro, c'est-à-dire lorsque les sections principales ou les plans de polarisation des deux prismes sont parallèles. Si l'on déplace faiblement le prisme de cette position, la lumière est, suivant la grandeur du déplacement, plus ou moins affaiblie et pour un déplacement de 90°. elle disparaît complètement. Ce deuxième prisme s'appelle l'analyseur. Si maintenant l'on place entre les deux prismes une substance optiquement active, par exemple une solution de sucre, le plan de polarisation du rayon lumineux venant du polariseur subit une rotation d'un certain a qui dépend du pouvoir rotatoire de la substance active interposée et il sera nécessaire pour revenir à l'état primitif de faire tourner l'analyseur de cet angle a autour de son axe. En reliant la monture de l'analyseur à un cercle divisé, on pourra lire en degrés la grandeur de la rotation imprimée à l'analyseur. On comprend facilement que cette rotation sera égale à celle produite par la substance active interposée.

Tandis que cette disposition a été conservée pour les appareils destinés à des études purement scientifiques, exprimant alors les résultats en degrés, on l'a modifiée pour les appareils exclusivement employés en sucrerie, surtout en Allemagne.

Dans ces appareils l'analyseur est également fixe et au lieu de mesurer l'angle de rotation que détermine une solution de sucre on mesure l'épaisseur d'une plaque de quartz dont le pouvoir rotatoire est égal à celui de

la solution de sucre à étudier ou qui compense ce dernier. L'appareil spécial nécessaire en ce cas s'appelle « compensateur » et il est composé de trois plaques de quartz taillées perpendiculairement à l'axe. L'action de ce compensateur repose sur le fait que la dispersion du quartz concorde à peu près avec celle du saccharose, que le pouvoir rotatoire de cette plaque de quartz croît avec son épaisseur, que certains cristaux de quartz sont lévogyres et d'autres dextrogyres et que finalement si au rayon polarisé traverse plusieurs couches actives et de pouvoir rotatoire opposé leurs actions se compensent totalement ou partiellement suivant l'épaisseur des différentes couches. Dans ces appareils on a remplacé l'échelle en degrés par une échelle linéaire dite « échelle des sucres » permettant de lire directement la teneur centésimale en sucre pur des solutions examinées préparées dans des conditions spéciales.

La figure 100 nous aidera à comprendre la construction du compensateur. Le rayon lumineux venant du polariseur rencontre d'abord une

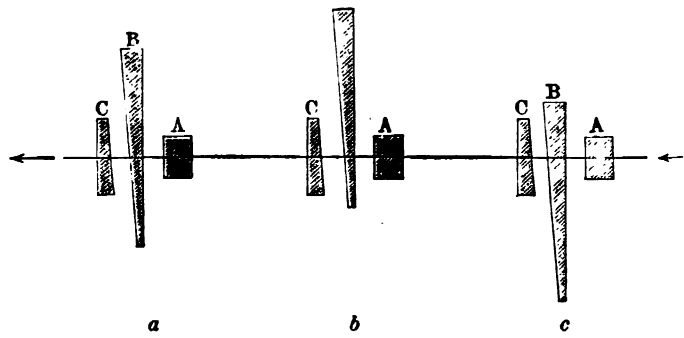


Fig. 100. — Schéma de la disposition des plaques de quartz.

plaque de quartz A d'épaisseur et de pouvoir rotatoire convenablement choisis, indifféremment lévogyre ou dextrogyre ; après cette plaque, le rayon lumineux en rencontre deux autres B et C ayant des pouvoirs rotatoires égaux mais opposés à celui de la plaque A. Si A est lévogyre, B et C seront dextrogyres et inversement. Ces deux plaques B et C sont disposées de façon à ce qu'on puisse faire varier son épaisseur totale ; ce résultat est obtenu en donnant aux deux plaques la forme de coins représentés par la figure 100, la plaque B se déplaçant devant la plaque C, de façon à ce que les faces internes, obliques, des deux coins restent continuellement parallèles entre elles. Pour une position déterminée du coin B (fig. 100), l'épaisseur totale des plaques B et C est égale à celle de la plaque A et leurs actions se compensent ainsi complètement au point de vue de la rotation du plan de polarisation. Pour cette position la rotation déterminée par A B C est égale à zéro. Dans la figure *b* l'épaisseur totale de B C est inférieure à celle de A, dans la figure C elle est plus grande. Si le quartz A était dextrogyre, le système *b* le serait également tandis que C serait lévogyre.

Si maintenant nous intercalons une substance active telle qu'une solution de sucre entre le polariseur et le compensateur alors que ce dernier est dans la position *a* (ne déterminant par lui-même aucune rotation), le pouvoir rotatoire de la solution détruit l'équilibre optique du système A, B, C, et on pourra constater dans le champ de l'appareil la modification apportée jusqu'à ce qu'en déplaçant B l'épaisseur totale des plaques B et C soit suffisamment augmentée pour compenser le pouvoir rotatoire de la solution de sucre interposée. Le champ de l'appareil présente alors l'aspect primitif qu'il avait avant l'interposition de la solution de sucre.

La quantité dont on a augmenté l'épaisseur totale de BC en déplaçant B peut être facilement mesurée ; à cet effet la monture de la plaque C porte un index avec vernier et la monture de la lame mobile B porte

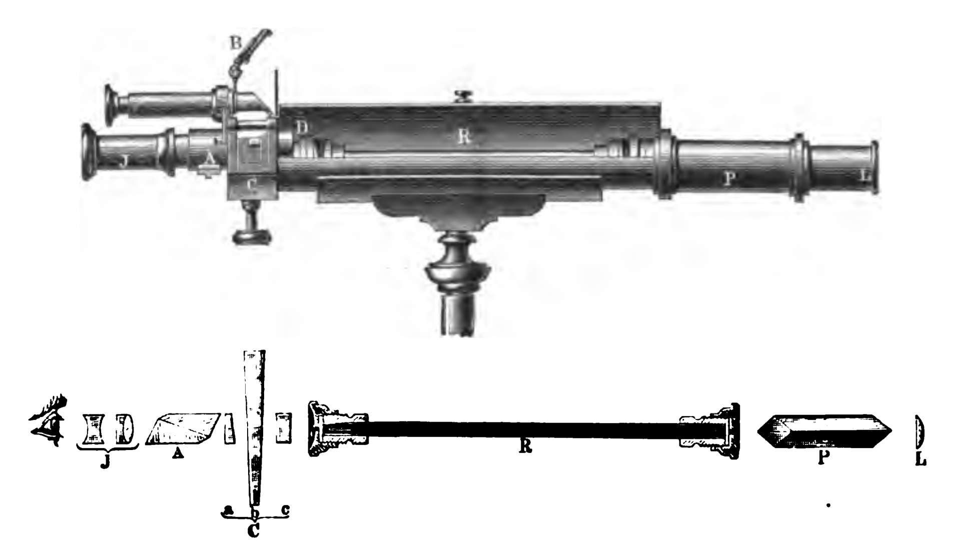


Fig. 101. — Saccharimètre à pénombre.

l'échelle linéaire (mentionnée plus haut) placée contre l'index ; de cette façon le moindre mouvement de B en avant ou en arrière peut être facilement évalué.

En appliquant les considérations théoriques précédentes, on a construit différents modèles d'appareils de polarisation destinés à l'industrie sucrière ; ce sont les appareils à teinte sensible et les appareils à pénombre. Ceux-ci sont les plus récents et aussi les plus pratiques, et depuis que la Commission internationale pour l'unification des méthodes d'analyses de sucre, réunie à Paris, a décidé, dans sa séance du 24 juillet 1900, que pour l'analyse des sucres roux on ne doit employer que des appareils à pénombre, les autres ont complètement disparu.

L'appareil à teinte sensible doit son nom à ce que par suite de sa construction optique, il présente au zéro, un champ coloré absolument uniforme ; lorsque l'on introduit une substance active, les deux moitiés du

champ de l'instrument présentent une différence de coloration très ne te que l'on fait disparaître en manœuvrant le compensateur.

Dans l'appareil à pénombre il ne se produit aucun phénomène coloré ; l'observateur aperçoit dans l'appareil éclairé un champ circulaire divisé en deux parties égales par un trait fin vertical. Ce champ ne présente pas de coloration, mais dans certaines conditions l'une des deux moitiés devient plus foncée et l'autre plus claire. Si l'appareil est au zéro, le trait de séparation des deux demi-disques disparaît presque complètement et eux-mêmes présentent une surface d'un gris-jaune clair régulièrement éclairé.

La mise au point de ces appareils consiste donc à obtenir l'égalité d'éclairement ou ce qui est la même chose, l'égalité d'ombre.

La figure 101 représente la forme la plus simple de l'appareil à pénombre. Près de la source lumineuse se trouve d'abord une lentille convexe L, puis le long prisme à pénombre P formé lui-même de deux prismes et et appelé « Nicol jumeau ». Il sert de polariseur et grâce à sa construction spéciale, sur laquelle nous ne pouvons nous étendre ici, il permet l'éclairage uniforme du champ de l'instrument [1].

La jonction des deux faces constitue le trait fin, déjà mentionné, qui divise le champ de l'appareil en deux parties égales.

Le tube à observation est placé en R ; pendant la polarisation on ferme le couvercle pour soustraire le tube à tout éclairage extérieur.

La partie antérieure, placée du côté de l'observateur comprend à la suite du diaphragme D de l'analyseur, (diaphragme de forme ronde et norci) le compensateur C. L'une des deux lames de quartz prismatiques qu'il contient porte le vernier ; l'autre *b* porte l'échelle et peut se déplacer grâce à la vis de réglage G ; la lame de quartz *c* complète le compensateur et son pouvoir rotatoire est inverse de celui des deux quartz *a* et *b*. A la suite du compensateur se trouve le nicol analyseur A et finalement la lunette J. Cette dernière est mise au point lorsque la ligne verticale de séparation des deux moitiés du champ apparaît nettement.

La petite lunette placée au-dessus sert à la lecture de l'échelle éclairée par un petit miroir muni d'une articulation sphérique réfléchissant une partie des rayons de la source lumineuse.

Les figures 102 et 103 indiquent le mode de division de l'échelle et du vernier. Sur le vernier une longueur correspondant à 9 divisions de l'échelle est elle-même divisée en 10 parties égales de sorte que chaque division du vernier est égale aux 9/10 d'une division de l'échelle. Le trait zéro du vernier indique le nombre entier de divisions de l'échelle et le trait du vernier qui coïncide avec une division de l'échelle indique les dixièmes de divisions.

La figure 102 montre la disposition du vernier et de l'échelle correspondant au zéro de l'appareil ; les deux zéros doivent être en coïncidence parfaite, les deux traits correspondant ne devant former qu'une seule ligne.

[1] LANDOLT, 2e édition, page 307.

Si par exemple après le déplacement du quartz mobile et de l'échelle qui lui est fixée, le zéro du vernier se trouve entre 38 et 39° de l'échelle (fig. 103), et si la cinquième division du vernier à droite est en coïncidence avec une division de l'échelle, on lira dans ce cas une rotation de 38°5. (Dans le cas d'une rotation à gauche, on se servira de la partie du vernier située à gauche du zéro).

Le déplacement lui-même est obtenu au moyen d'un pignon denté fixé à la partie supérieur de la vis de mise au point et qui engrène avec une crémaillère portée par la monture de la lame de quartz mobile.

La division de l'échelle s'étend d'un côté de o à 100° (pour les produits dextrogyres) et de l'autre de o à 20° (pour les produits lévogyres). On trouvera plus loin la théorie de cette graduation.

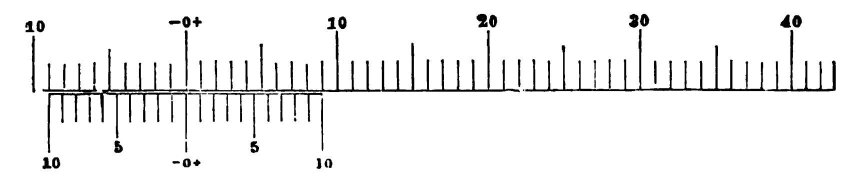


Fig. 102. — Schéma de l'échelle saccharimétrique l'appareil étant au zéro.

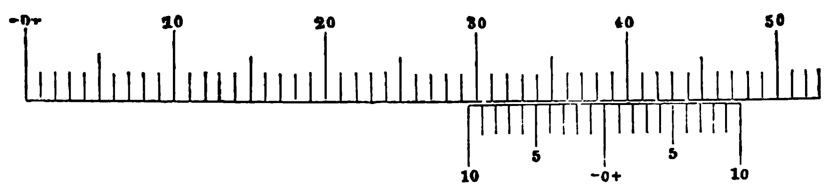


Fig. 103. — Schéma de l'échelle saccharimétrique pour une lecture de 38°-5.

L'appareil, étant au zéro et présentant une uniformité d'éclairement sur les deux plages, si l'on interpose une substance active l'une des moitiés deviendra plus sombre, l'autre plus claire. Afin de supprimer cette inégalité, il suffira, ainsi qu'on l'a expliqué, de déplacer le compensateur au moyen de la vis de mise au point. Dès que les deux plages sont uniformément éclairées on fait la lecture.

Pratiquement cet appareil possède un inconvénient qu'il est pourtant facile de surmonter avec un peu d'habitude. Les solutions sucrées incolores ou très faiblement colorées influencent quelque peu la régularité de l'éclairage du champ l'une des deux plages se trouvant légèrement colorée en jaune et l'autre en bleu.

Ce phénomène s'explique par la petite différence existant entre les propriétés optiques du sucre et celles du quartz (plaques du compensateur). Cet inconvénient peut être notablement réduit en interposant entre la lentille L et la source de lumière un écran absorbant constitué par une solution de bichromate de potassium contenue dans

une cuve formée par un anneau de cuivre et de deux petites glaces [1].

On obtient ainsi une coloration uniforme du champ car le chromate absorbe les rayons verts, bleus et violets et ne laissent passer que la lumière jaune. Quand on se sert du polarimètre il est indispensable de contrôler l'exactitude du zéro avant chaque polarisation ou tout au moins chaque série de polarisation.

Si l'on place le zéro de l'échelle en coïncidence avec le zéro du vernier, l'observateur doit voir le champ de l'appareil uniformément éclairé. Si l'on constatait la moindre différence entre les deux plages, il faudrait corriger le zéro. A cet effet on établit l'égalité de teinte sans se préoccuper de la position du zéro et au moyen de la clé spéciale accompagnant l'appareil, on agit sur la goupille quadrangulaire qui se trouve sur la monture du vernier. On déplacera doucement celui-ci pour fairer coïncider son zéro avec celui de l'échelle. L'appareil est alors réglé [2].

Au lieu du zéro on peut aussi corriger la valeur de la rotation. Si on avait trouvé par exemple que l'égalité d'éclairement coïncide avec 0°2 toutes les lectures seraient trop élevées de cette même quantité. Il faudrait donc diminuer tous les résultats obtenus de 0°2 ; si au contraire on avait observé un déplacement du zéro vers la gauche, soit — 0°2 au lieu de 0°, tous les résultats seraient trop faibles de 0°2 et devraient être augmentés de cette quantité.

Le point 100 de l'échelle devra être aussi contrôlé fréquemment et soigneusement ou bien on vérifiera tout au moins une division s'en rapprochant le plus possible.

Dans ce but on se sert de plaques de quartz [3] d'un pouvoir rotatoire élevé et on les met à la même place que le tube polarimétrique. Le pouvoir rotatoire de ces plaques normales est déterminé très exactement et indiqué sur la monture de laiton elle-même On choisit des plaques ayant un pouvoir rotatoire de 95 à 100°. La position de la plaque dans l'appareil doit être toujours la même et la monture doit porter une marque très visible en avant et en haut.

Pour éviter toute pression de la monture sur la plaque, pression qui pourrait influencer légèrement ses propriétés optiques, la plaque n'est pas mastiquée mais simplement immobilisée dans la monture d'une façon spéciale Dans ces conditions elle offre à cause de son inaltérabilité un moyen de contrôle aussi sûr que rapide et facile.

Si par exemple le pouvoir rotatoire d'une telle plaque de quartz est

[1] La solution doit être à 6 o/o de chromate et on doit employer une épaisseur de liquide de 15 mm.

On peut encore remplacer cette solution par un cristal de bichromate de potasse.

[2] Opération à effectuer aussi rarement et aussi soigneusement que possible. [Néanmoins, lorsque le polarimètre est soumis pendant la journée à des températures différentes comme cela arrive très souvent dans les laboratoires de sucrerie, il est bon d'effectuer cette vérification même plusieurs fois par jour].

[3] Conformément au procès-verbal de la troisième réunion de la Commission internationale pour l'unification des méthodes d'essais des sucres. Paris, 24 juin 1900, p. 357.

égal à 97°3, il faudra que l'appareil après vérification du zéro indique bien + 97° 3 lorsque la plaque de quartz aura été interposée.

Double compensation. — Si l'on peut se rendre compte de l'exactitude du point zéro et du point 100, il n'est pas impossible que la partie de l'échelle comprise entre ces deux points soit quelque peu inexacte. Afin de pouvoir exercer sur l'échelle un contrôle permanent Schmidt et Haensh ont construit le compensateur double. Ils remplacent la plaque de quartz *c* (fig. 101) du compensateur de rotation *C* par une deuxième paire de prismes en quartz (fig. 104) ayant exactement les mêmes dimensions mais un pouvoir rotatoire inverse. De ces deux prismes l'un est fixe et court; l'autre plus long peut être déplacé le long du premier. Chaque paire de prismes possède une échelle et un vernier disposés comme précédemment; deux vis indépendantes permettent de déplacer les deux prismes mobiles.

Tandis que la simple compensation ne permet d'obtenir un égal éclairement des deux plages que pour une seule position du prisme mobile, on peut avec la double compensation trouver pour chaque portion de l'un des prismes mobiles une position de l'autre pour laquelle la rotation à droite déterminée par l'une des paires de prismes soit égale à la rotation à gauche déterminée par l'autre, la rotation totale est égale à zéro.

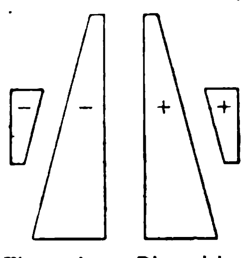


Fig. 104. — Disposition des prismes dans le cas de la « double compensation ».

La figure 105 montre la disposition du compensateur double dans un appareil. J représente les parties optiques de la lunette, H le nicol analyseur. D' la première paire de prismes, E' la paire de prismes remplaçant la plaque de quartz *c* de la figure 101, R le tube d'observation, L le miroir, B le réflecteur; en S se trouve une plaque de verre dépoli pour l'éclairage des échelles.

Si l'on observe les deux échelles à travers la lunette elles apparaissent l'une au-dessus de l'autre; l'échelle supérieure sert aux lectures courantes et l'autre est employée pour le contrôle que l'on effectue d'ailleurs rarement.

Pour éviter des confusions, les deux vis de mise au point sont de longueur différente et tandis que l'échelle ordinaire porte habituellement un A au-dessus du zéro, l'échelle de contrôle est marquée de la lettre K au même endroit.

Pour vérifier l'exactitude de l'instrument on amène successivement le zéro du dernier de l'échelle ordinaire en face des divisions 10, 20, 30, 40, etc. de la même échelle et on observe si on obtient un éclairement uniforme du champ en amenant le prisme de contrôle aux divisions correspondantes.

Si les deux échelles sont au zéro et si l'introduction d'une solution de sucre nécessite un déplacement du prisme D' de + 90° pour obtenir l'égalité de teinte, il faudra, si l'appareil et la lecture sont exacts, que l'on

observe cette même égalité en amenant, pour le prisme de contrôle, le zéro du vernier en coïncidence avec la division 90 de son échelle, la solution de sucre étant enlevée.

La division de l'échelle saccharimétrique elle-même est dûe à VENTZKE. Il adoptait comme solution normale de sucre une solution de saccharose pur dans l'eau ayant à 17°,5 C. un poids spécifique de 1,100 [1], l'observation se faisant avec un tube de 200 mm. de long.

Le point de l'échelle pour lequel les deux plages sont également éclairées était marqué 100 et on divisait les deux distances comprises entre 0 et 100 en cent parties égales. Dans ces conditions chaque division de l'échelle indiquait 1 o/o de sucre dans la solution analysée. Plus tard, on

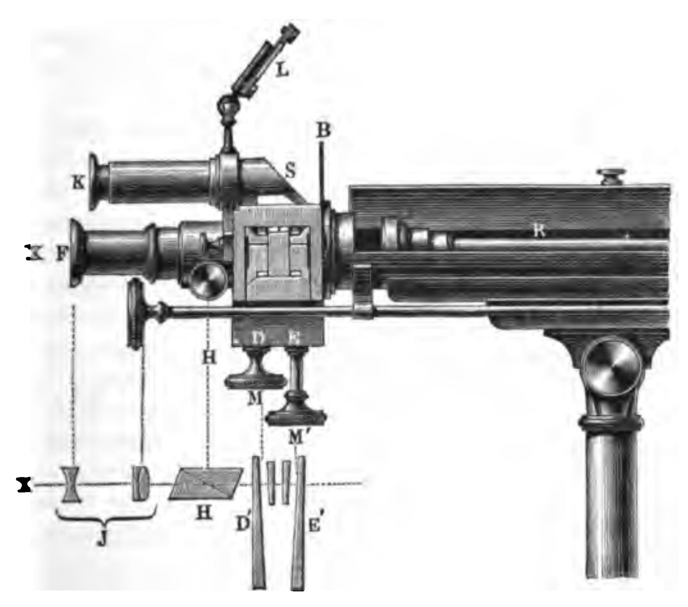


Fig. 105. — Schéma d'un saccharimètre muni d'un compensateur double.

détermina que 100 cm³ de la solution normale de VENTZKE (densité 1.100 à 17°,5 C.) contenait exactement 26 gr. 048 de sucre pur et sec et par la suite, l'usage de la balance d'analyse s'étant généralisé, cette quantité de 26 gr. 048 de sucre devint le poids normal pour les appareils de polarisation à échelle allemande ou de VENTZKE. Si l'on dissout 26 gr. 048 de sucre pur et sec dans de l'eau pour faire 100 cm³ [2] de solution à 17°5 C. et si observant au polarimètre cette solution dans un tube de 200 mm. on obtient le point 100 de l'échelle, chaque division correspond donc à 0 gr. 26048 de sucre.

Le 24 juillet 1900, la Commission internationale pour l'unification des

[1] VENTZKE avait pris pour base le poids spécifique pour éviter l'emploi de la balance d'analyse alors peu connue dans les sucreries.

[2] Centimètre cube MOHR.

méthodes d'essais des sucres décida d'abandonner l'emploi du centimètre cube de MOHR et la température de 17°5 C. et de les remplacer dans tous les travaux et instruments par le centimètre cube « métrique » ou centimètre cube vrai et par la température de 20° C. Depuis tous les vases jaugés employés dans les analyses de sucre ont été fabriqués et marqués conformément à ces décisions et sur les bases $+\frac{20^\circ}{4^\circ}$ C ; les appareils de polarisation sont réglés pour 20° C., les solutions de sucre devant être préparées et polarisées à + 20° C.

Ces prescriptions entraînent un changement dans le rapport entre l'échelle de VENTZKE et le poids normal employé jusque là. On a calculé à nouveau ce rapport et on a adopté 26 gr. 000 comme nouveau poids normal après avoir considéré toutes les conditions physiques pouvant intervenir [1]. La prescription concernant la préparation de la solution normale de sucre est la suivante :

On dissout 26 gr. 000 de sucre sec chimiquement pur (pesé dans l'air avec des poids en laiton) avec de l'eau à + 20° C. dans une fiole jaugée à 100 cm³ métriques et on passe au polarimètre la solution affleurée au trait, bien mélangée et filtrée au besoin en se servant d'un tube de 200 mm. dans un appareil dont la température est de 20° C. Dans ces conditions, l'appareil doit indiquer exactement 100°/o et chaque degré de l'échelle correspond à o gr. 26 de sucre dans la solution analysée.

Si donc on pèse dans les conditions indiquées ci-dessus 26 gr. 000 d'un sucre ou d'une matière sucrée, si on dissout et dilue à 100 cm³ métriques à 20° C. et si on détermine la rotation donnée par le liquide dans un tube de 200 mm. le chiffre indiqué par le vernier exprime directement la teneur centésimale (en poids) de l'échantillon examiné, en sucre sec chimiquement pur.

L'appareil à pénombre précédemment décrit a subi de nombreuses modifications et de nombreux perfectionnements qui, tout en respectant les conditions générales fondamentales s'adressent aussi bien à la partie optique intérieure qu'à la partie mécanique, à la construction extérieure, à l'éclairage, à la protection des parties délicates contre les influences nuisibles, etc.

On a construit des appareils dont le champ est divisé en trois parties, en employant une combinaison ingénieuse de trois prismes au lieu du simple prisme à pénombre P (fig. 101) quand l'appareil est au zéro les trois parties du champ séparées par des traits verticaux fixes présentent un éclairage égal (fig. 106 *a*). Pour le moindre déplacement de l'échelle à droite les deux parties extrêmes du champ deviennent plus claires tandis que la partie centrale devient plus sombre (fig 106 *b*). Pour un déplacement à gauche c'est le phénomène inverse qui se produit. Ce dispositif permet une mise au point exacte et facile.

[1] FRUHLING, *Anleitung zur Untersuchung der für Die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien usw.* Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 6 Auflage, p. 31.

La maison Fric, de Prague, a construit les échelles et les verniers avec des plaques de verre sur lesquelles sont gravées les divisions et leurs chiffres. Les plaques transparentes sont placées verticalement sur les prismes et par un éclairage très ingénieux les divisions apparaissent nettement.

Bruhns a gravé les divisions directement sur les prismes en quartz. Pendant la polarisation l'œil ne voit pas les divisions très fines tracées sur le quartz transparent ; pour la lecture on se sert d'une loupe spéciale. Comme on le voit ce dispositif évite tout déplacement de l'échelle par rapport au prisme. Cependant cette dernière modification s'est encore généralisée.

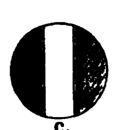
Par contre, dans presque tous les appareils récents, l'analyseur et ses appareils accessoires sont renfermés dans une sorte de boîte métallique dont les vis de mise au point, seules, dépassent ; les rayons lumineux éclairant l'échelle passent par une petite fenêtre ménagée dans la boîte protectrice.

La figure 107 représente un appareil à pénombre muni du double compensateur, possédant le dispositif de protection ainsi qu'un support de for e nouvelle.

Le trépied à colonne exclusivement employé jusqu'à présent est remplacé par un lourd support rendant impossible tout déplacement latéral de l'appareil par rapport à la source lumineuse et de plus l'appareil ne peut ainsi se renverser. Pour faciliter la mise au point les vis sont munies d'un joint universel descendant assez bas pour que la main de l'opérateur repose sur la table. A est la vis de polarisation ordinaire, K celle du prisme de contrôle. Cette dernière est beaucoup plus courte et peut être immobilisée par une vis latérale ce qui rend impossible tout déplacement involontaire de l'échelle de contrôle. Pour éviter les erreurs de lecture la lunette M est mobile autour de deux pivots latéraux et peut être inclinée de façon à ne plus apercevoir que l'échelle de polarisation tandis que pour effectuer une lecture sur l'échelle de contrôle elle doit être ramenée à la position primitive. En S se trouve l'écran absorbant au bichromate de potasse dont nous avons parlé précédemment. Le tube R sert à déterminer la distance à laquelle doit être placée la source lumineuse. Le miroir mobile L réfléchit la lumière provenant de la source lumineuse sur les échelles au moyen du réflecteur B ; enfin le disque noirci P protège l'œil de l'observateur de l'action directe de la lumière.

a.

b.



c.

Fig. 106. — Schéma d'un champ à 3 plages.

Appareils à échelle réduite. — Lorsqu'il s'agit de doser le sucre dans des substances dont la teneur en sucre est comprise entre des limites déterminées très proches l'une de l'autre, il est inutile d'employer une échelle graduée de 0° à 100° ; cela permet en même temps d'éviter l'emploi de prismes de quartz très long dont la construction est difficile. Par suite on construit des appareils pour les analyses de betteraves (échelle va de 0° à 35°) ou pour les analyses de sucre (échelle de 80° à 100°). Les

premiers servent couramment dans les stations où l'on fait la sélection des graines de betteraves.

Sources lumineuses. — Les appareils à pénombre avec compensateurs en quartz permettent tous, quelle que soit leur construction d'employer la lumière blanche ordinaire produite par le pétrole, le gaz, l'alcool ou l'électricité. La condition principale est que l'éclairement soit absolument régulier sur tout le champ et qu'on obtienne ce résultat quelle que soit la source lumineuse en ayant soin de placer cette source à une distance convenable de l'appareil.

La meilleure position de la lampe est celle pour laquelle la lentille en donne l'image sur le diaphragme de l'analyseur. D'après LANDOLT[1], il

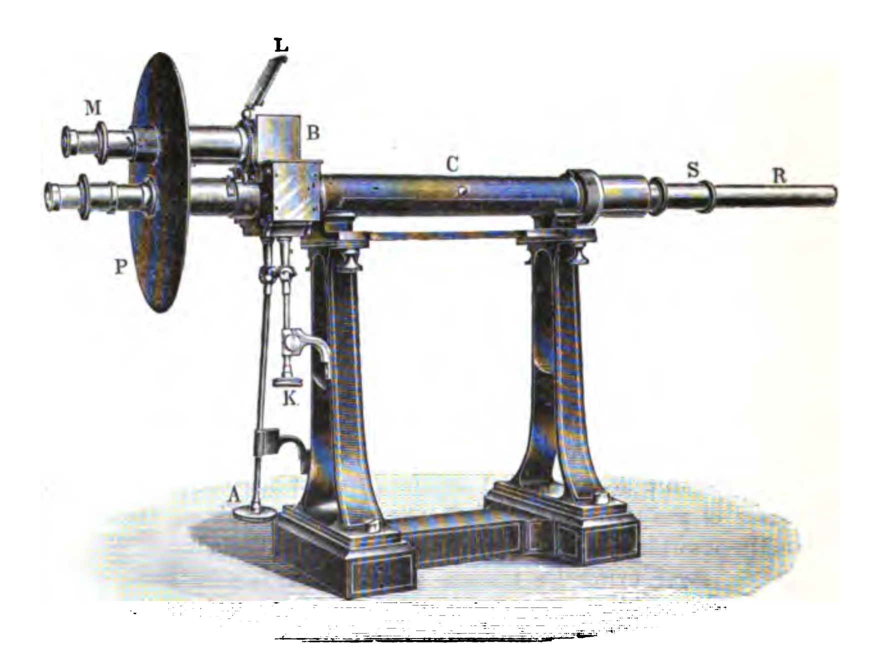


Fig. 107. — Saccharimètre Allemand.

suffit pour déterminer cette position de la lampe de tenir sur le diaphragme de l'analyseur (fig. 101 D) une feuille de papier blanc et un fil de fer pointu le plus près possible de la source lumineuse; on déplace alors la lampe et le fil de fer jusqu'à ce que l'on obtienne une image nette de ce dernier sur la feuille de papier. La position relative de la lampe et de l'appareil est déterminée une fois pour toute.

La figure 108 représente une très bonne lampe à pétrole (lampe HINKS); elle donne deux flammes plates placées l'une derrière l'autre et disposées de telle façon que l'axe longitudinal de l'appareil soit perpendiculaire aux flammes du brûleur. Pour l'éclairage au gaz on choisit des becs AUER

[1] LANDOLT, page 289.

(fig. 110) ; les lampes à incandescence par l'alcool fournissent également un excellent éclairage (fig. 110). Les lampes électriques se composent d'un support auquel est fixé une lampe à incandescence verticale ; l'ampoule est argentée sur une des moitiés qui sert de réflecteur et elle est dépolie sur l'autre.

Toutes les lampes doivent pouvoir être placées à des hauteurs variables afin de pouvoir présenter à l'appareil leur partie la plus lumineuse, elles sont également toutes munies d'un dispositif qui préserve l'œil de l'observateur des rayons directs ceux-ci étant exclusivement envoyés dans





Fig. 108. — Lampe Hinks.



Fig. 109. — Lampe à gaz muni d'un bec Auer.

l'appareil. On se sert dans ce but d'un large cylindre en carton d'amiante blanc ou en métal nickelé (fig. 111) et formant miroir à l'intérieur comme ceux des figures 100 et 101. Ce cylindre entoure le verre de la lampe ; possède à la partie inférieure des entrées d'air pour modérer la chaleur et une ouverture latérale pour permettre à la lumière de pénétrer dans l'appareil.

Tubes saccharimétriques. — Dans la plupart des appareils la longueur du tube normal est de 200 mm. et ils sont construits en conséquence [1]. A côté de ces tubes normaux, les appareils sont généralement accompa-

[1] L'appareil à échelle réduite pour l'analyse des sucres fait exception ; il est muni de tubes de 400 mm. Comme les divisions de l'échelle sont deux fois plus grandes que celle des appareils à tube de 200 mm., on lit de même directement la teneur en sucre lorsque l'on emploie une solution normale.

gnés de tubes de 100 mm. servant pour l'observation des liquides fortement colorés, ne permettant plus une lecture exacte avec le tube normal. On double alors la polarisation obtenue. Comme dans ce cas une erreur d'observation serait également doublée il faut éviter en général, l'emploi de ces tubes de 100 mm. D'un autre côté, on construit également des appareils pour tube de 400 mm[1]. Ils permettent d'obtenir une polarisation double que l'on divise par 2, si l'on a pesé le poids normal, pour obtenir la teneur centésimale. Ces tubes sont très utiles pour examiner des liquides incolores pauvres en sucre (petites eaux, etc.) mais leur emploi est impossible dans le cas de liquides colorés, l'épaisseur de la couche produisant une coloration trop foncée pour permettre des polarisations



Fig. 110. — Lampe à incandescence par l'alcool.

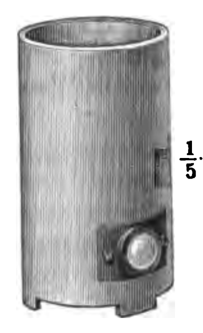


Fig. 111. — Ecran pour lampe saccharimétrique.

exactes. Ils sont incommodes à manier et peuvent se casser ou tout au moins se déformer plus rapidement.

Les tubes saccharimétriques sont construits soit en verre avec monture en laiton ou caoutchouc durci, soit tout en laiton.

Ces derniers sont préférables à cause de leur solidité, mais pour l'analyse des solutions acides (inversion) on ne peut employer que des tubes de verre. Le diamètre intérieur est de 6 à 8 mm.; en tous cas il doit être supérieur de 3 mm. aux diaphragmes de sortie et d'entrée des rayons lumineux, dont sont munis le polariseur et l'analyseur. Il est essentiel que ces tubes aient exactement la longueur voulue et que les deux plans

[1] Et aussi de 500 mm. et 600 mm.

extrêmes soigneusement rodés soient rigoureusement parallèles entre eux et perpendiculaires à l'axe longitudinal du tube. En général il n'est pas facile de contrôler ces deux propriétés car il faut des appareils spéciaux que l'on a rarement à sa disposition. Il est juste de reconnaître que tous les bons constructeurs livrent au commerce, pour ainsi dire sans exception, des tubes très bien conditionnés. Si les tubes sont courbés ou si les plans extrêmes du tube sont endommagés, le parallélisme est détruit, ce qui provoque ainsi des polarisations inexactes.

La fermeture des tubes s'obtient aux deux extrémités à l'aide de disques en verre épais ou galets, à faces parallèles et absolument inactifs ; ils sont maintenus par des bonnettes filetées ou par des fermetures à cha-

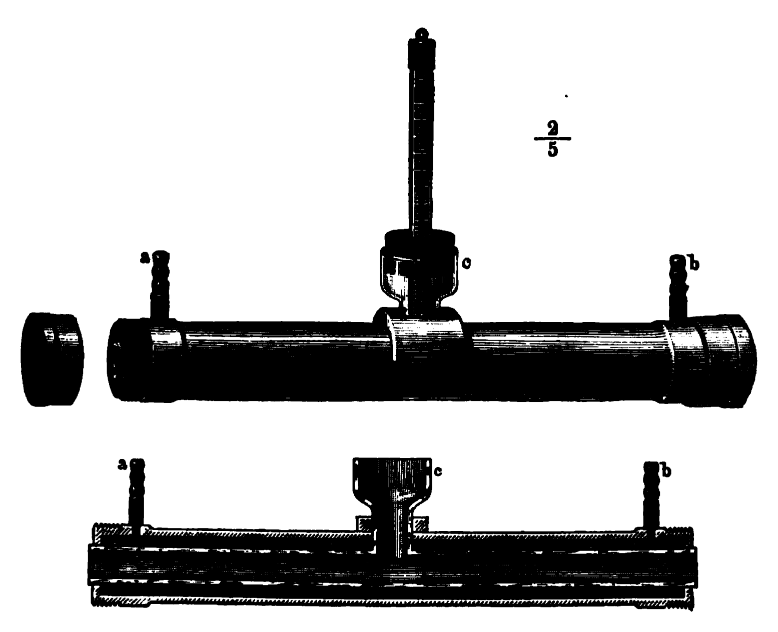


Fig. 112. — Tube pour la polarisation des solutions inverties.

peau (système LANDOLT). Il faut éviter que les bonnettes exercent une trop forte pression sur les galets car il pourrait en résulter une réfraction de la lumière qui fausserait les résultats. On interpose pour cela une rondelle de caoutchouc entre le disque de verre et le fond de la bonnette et on essaie les disques avant de les employer : dans un appareil soigneusement mis au zéro on introduit le tube vide, mais fermé à ses deux extrémités; on ne doit constater aucun changement dans l'éclairement du champ. Il ne faut employer que des galets satisfaisant à cette condition.

Dans certains cas, notamment pour la détermination du pouvoir rotatoire de solutions inverties on a besoin d'un dispositif qui maintienne la température du liquide constante pendant toute la durée de l'observation. On se sert pour cela de tubes à enveloppe de laiton permettant une circu-

lation d'eau (fig. 112). Ainsi que le montre la figure, on remplit ce tube au moyen de l'entonnoir *c* ; il est entouré sur toute sa longueur d'une enveloppe métallique dans laquelle circule l'eau préalablement portée à la température voulue dans un récipient spécial ; elle entre par la tubulure *a* et ressort par *b*. L'entonnoir *c* porte le thermomètre à mercure dont le réservoir plonge dans la solution de sucre.

Pour les analyses de jus qui doivent être effectuées aussi rapidement que possible comme dans le cas de l'estimation des betteraves d'après leur teneur en sucre aussi bien dans les sucreries que dans la station de sélection de graines, il est préférable d'employer le tube continu de Pellet (fig. 113). Les deux extrémités fermées comme d'habitude par des disques de verre et des bonnettes que l'on n'a pas représentés sur la figure portent deux tubulures *a* et *b* en communication avec l'intérieur du tube, de sorte que par l'une d'elles *a* on peut introduire un liquide qui sera en contact immédiat avec le disque de fermeture ; ce liquide remplit le tube et sort par *b* de façon analogue lorsqu'il est chassé par une nouvelle quantité de liquide entrant par *a*. Ce tube se place sur le polarimètre de la

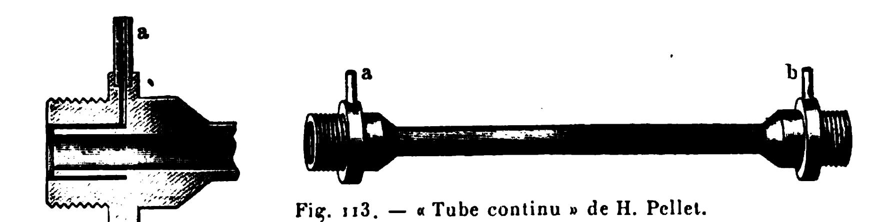


Fig. 113. — « Tube continu » de H. Pellet.

même façon que les autres tubes ; il est muni de deux tuyaux en caoutchouc l'un assez court en *a*, l'autre plus long *b* servant de siphon. Ce dernier est muni d'une pince de Mohr. Au moyen de ces tuyaux de caoutchouc on remplace une solution examinée par une autre sans que les liquides se mélangent et on polarise dès que le tube est rempli et présente un champ absolument clair et exempt de stries. Ce dispositif permet un travail extrêmement rapide car il devient inutile de nettoyer ou de remplacer chaque fois le tube.

[**Saccharimètres français.** — *Saccharimètre à pénombre.* — Le saccharimètre à pénombre a été inauguré par Jellet, mais les dispositions que ce physicien avaient données primitivement à l'appareil ont été modifiées successivement par Cornu, Duboscq et surtout par Laurent, qui l'ont amené à la forme essentiellement pratique qu'il possède aujourd'hui.

Les deux demi-disques différemment colorés du saccharimètre Soleil-Duboscq[1] sont remplacés par deux demi-disques inégalement éclairés, de sorte que l'observation se fait en établissant l'égalité de deux ombres et

[1] Appareil ancien dont la description ne présente plus d'intérêt de nos jours.

non plus l'identité de deux colorations ; la difficulté résultant de l'appréciation des couleurs se trouve donc ainsi écartée.

La position du plan de polarisation primitive est fixée par la teinte également obscure des deux demi-disques ; l'interposition de la solution sucrée détruit cette égalité, l'un des demi-disques devient très lumineux tandis que l'autre devient noir; on fait alors mouvoir les pièces fixées à la division centésimale de façon à rétablir l'égalité d'obscurité initiale. Le saccharimètre à pénombre exige l'emploi d'une lumière monochromatique qu'il est d'ailleurs facile d'obtenir en introduisant dans une flamme de gaz un peu de sel marin contenu dans une petite corbeille en fil de platine; il se produit de cette façon une lumière jaune sensiblement

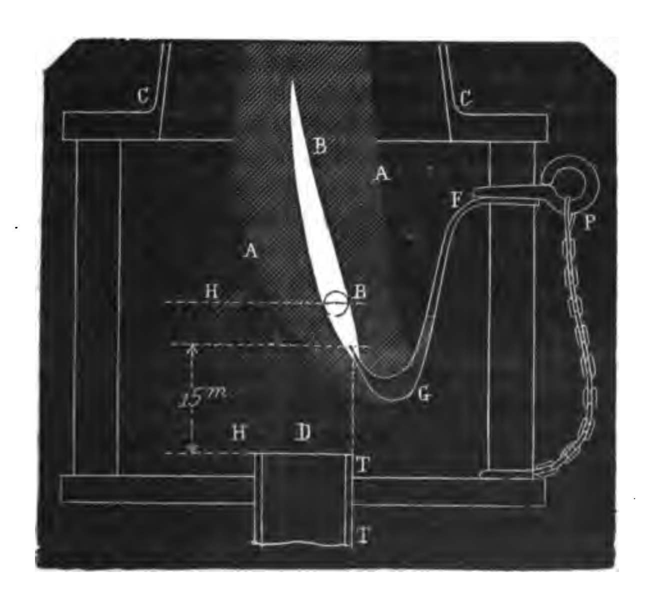


Fig. 114. — Schéma de la lampe à gaz salé de Laurent.

homogène assez vive pour que l'œil puisse en observer les moindres variations sans être ébloui.

Pour obtenir la lumière monochromatique que nécessite le saccharimètre à pénombre, on peut se servir avantageusement de la lampe à gaz salé de LAURENT dont nous donnons ci-contre le shéma.

Au moment de l'allumage on prendra les précautions usuelles employées avec tous les becs BUNSEN de laboratoire, soit qu'on laisse s'écouler préalablement le gaz mélangé d'air que débite d'abord la conduite, soit qu'on l'allume d'abord en flamme brillante en bouchant avec les doigts les trous d'air du bas du tube.

En marche normale la flamme prend l'aspect représenté par la figure 114.

La position de la cuiller de platine dans la flamme est très importante.

Il n'y a aucun intérêt à mettre la cuiller au milieu de la flamme Elle donnerait ainsi une flamme jaune, large et peu éclairante, tandis qu'au contraire dans le polarimètre, comme dans tous les appareils d'optique où l'on utilise un faisceau de lumière parallèle, on a intérêt à produire des sources lumineuses peu étendues mais d'un grand éclat.

On y parviendra aisément en donnant à la cuiller la position G (fig. 114), le bec de la cuiller étant placé sensiblement au-dessus du bord du tube TT.

On obtiendra ainsi dans la flamme une traînée éclatante BB, sur laquelle l'expérimentateur placé à l'oculaire et cherchant à avoir le plus de lumière possible, pointera tout naturellement son appareil.

La cuiller de platine placée comme dans la figure 114 se conservera davantage. En outre, le sel fondu ne tombera pas accidentellement dans le tube TT, et même sur le cône d'arrivée du gaz où sa présence compromettrait le fonctionnement du brûleur.

Il vaut mieux pour l'éclat de la flamme charger la cuiller de peu de sel à la fois, et l'on emploiera pour cela des débris de sel fondu en plaques et concassé convenablement.

Il importe aussi de ne pas la laisser s'encrasser et on la passera à l'eau de temps à autre.

Ce brûleur est plus spécialement employé quand le gaz brûlé est à une pression supérieure à 25 mm. d'eau. Si la pression est plus faible (de 10 à 25 mm.) on peut se servir d'un type de brûleur qui ne diffère du précédent que par ses proportions et par l'adjonction, aux trous d'air, d'une virole pour permettre le réglage de l'arrivée de l'air.

On procède pour son allumage et son fonctionnement comme pour le brûleur à haute pression.

Mais il convient de régler l'appel d'air au moyen des viroles à trou.

Si les viroles sont fermées, le cône bleu est long, et la flamme peu chaude.

Si elles sont trop ouvertes, le cône bleu est plus bas, mais peu stable et le brûleur a tendance à brûler en dedans.

On ouvrira plus ou moins, suivant la pression plus ou moins grande du gaz, jusqu'à avoir un cône bleu d'environ 15 à 20 mm. de hauteur.

L'un ou l'autre de ces brûleurs se construisent à 2 becs. On les orientera de façon que les deux parties éclairantes BB soient sensiblement dans l'axe de l'appareil.

Saccharimètre à pénombre de Cornu Duboscq (fig. 115). — Il se compose de deux tubes fixes et d'un tube mobile, ce dernier renfermant la solution sucrée (tubes de 200 mm.).

Dans le tube placé directement en face de la source lumineuse se trouve le polariseur consistant en un prisme de Nicol avec une disposition spéciale ; l'autre tube fixe renferme l'analyseur et se termine par une lunette de Galilée pour la mise au point. L'analyseur monté au centre d'un plateau vertical gradué est fixé à une alidade portant deux verniers et engrenant une denture taillée sur la tranche du plateau. Au moyen du pignon P on peut imprimer à l'analyseur un mouvement de rotation

autour de l'axe optique de l'instrument. Le plateau est pourvu de deux graduations : l'une supérieure, en degrés saccharimétriques, l'autre inférieure, en degrés et demi-degrés du cercle. Le bouton D permet d'imprimer à l'analyseur un mouvement de rotation à droite et à gauche indépendant de celui de l'alidade afin de régler l'instrument On dispose l'axe de l'instrument dans la direction de la flamme monochromatique placée à 15 cm environ de l'appareil. Après avoir mis en place le tube mobile préalablement rempli d'eau pure on amène le zéro de l'échelle en coïncidence avec celui du vernier ; on met au point à l'aide de la lunette de GALILÉE et on observe si les deux moitiés du disque présente exactement la même pénombre. S'il n'en était pas ainsi on réglerait l'appareil



Fig. 115. — Saccharimètre à pénombre de Cornu Duboscq.

au moyen du bouton D pour ramener l'égalité de ton. On examine alors la solution sucrée.

A cet effet on remplace le tube à eau par un autre tube contenant la solution sucrée. Au moyen du pignon P de l'alidade on fait tourner l'analyseur de façon à égaliser à nouveau les deux moitiés du disque et on lit sur la graduation supérieure du plateau le nombre devant lequel s'est arrêté le zéro du vernier, on obtient ainsi directement la richesse centésimale de la solution analysée (si l'on a pesé le poids normal correspondant au saccharimètre, si non on calcule le sucre o/o cc. de la solution).

Saccharimètre de LAURENT (à lumière jaune). — *Manipulation.* — Le brûleur à gaz étant allumé, on place l'appareil de manière que la bonnette B (fig. 116) soit à 20 cm. du milieu des flammes.

Le levier U étant levé jusqu'à son arrêt et le bouton moleté O serré modérément, on dirige l'appareil vers la flamme A, aussi bien que possible, de façon à avoir le maximum de lumière, ce que l'on vérifiera de temps en temps.

En regardant l'oculaire O on aperçoit un disque divisé en deux moitiés, l'une *jaune claire*, l'autre *gris jaunâtre*. On sort ou l'on rentre l'oculaire O, de manière à voir aussi nettement que possible la ligne de séparation, sans s'occuper des bords du diaphragme. Ce pointé est très important, *mieux il est fait et plus l'appareil est sensible*.

Il est bon de faire ressortir un détail de la plus haute importance pour

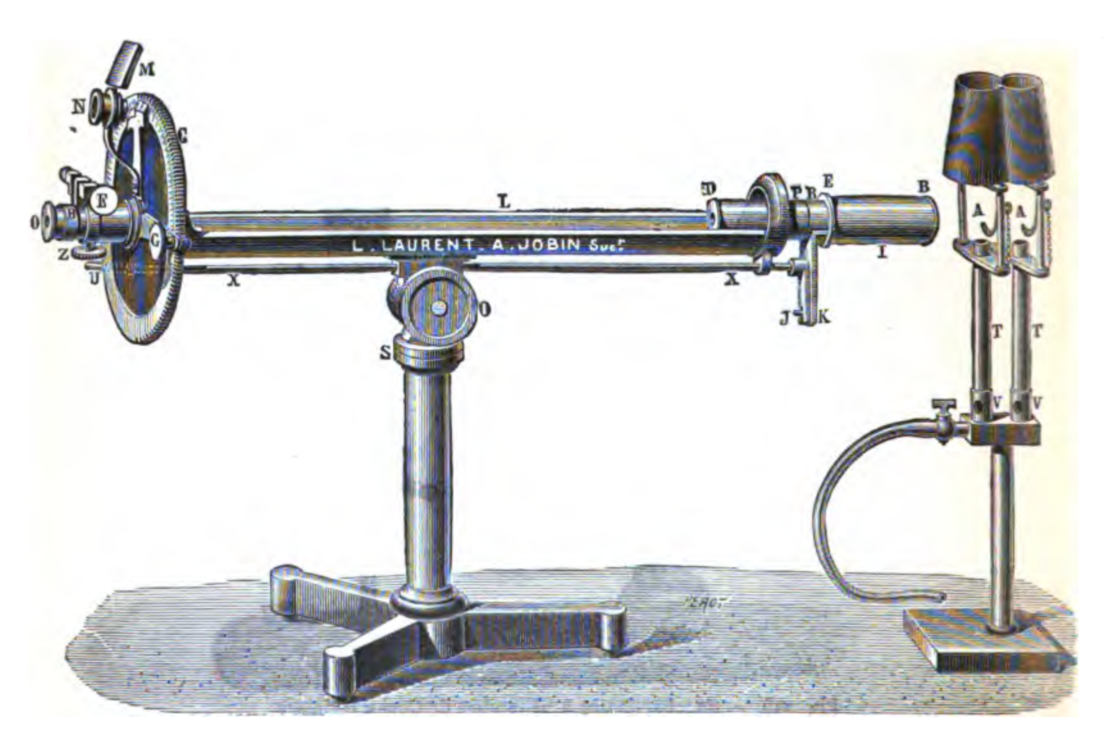


Fig. 116. — Saccharimètre à lumière jaune de Laurent.

Légende explicative

A Flammes monochromatiques jaunes : leur milieu est placé à 20 cm. de B.
B Lentille éclairante.
E Barillet à diaphragme portant la monture d'un cristal de *bichromate de potasse*. Ce cristal peut s'enlever suivant les cas, il est destiné à rendre la flamme plus monochromatique.
R Tube chaussé dans P et portant le levier K, il contient le système polariseur : prisme et lentille.
D Diaphragme à plaque de quartz demi-onde, formant les pénombres.
U Levier fixé sur la tige X, fait tourner le polariseur par l'intermédiaire de J et K, afin de donner plus ou moins de lumière.

Si le *liquide* est *peu coloré*, le levier est *levé* jusqu'à l'arrêt. S'il est coloré, on baisse plus ou moins ce levier.
L Règle en bronze en forme de V de 60 cm. de longueur, calibrée pour recevoir les tubes d'observation.
C Cadran portant les divisions et l'alidade.
M Miroir renvoyant la lumière du bec sur les divisions.
N Loupe pour la lecture des divisions.
F Bouton de réglage pour la mise au zéro.
O Oculaire.
G Bouton de *manœuvre* de l'alidade, entraînant dans sa rotation l'analyseur.

la sensibilité des pointés. La ligne de séparation des deux plages est le bord net et tranchant d'une lame de quartz très mince (lame demi-onde).

Les deux demi-disques ne sont pas séparés par une ligne épaisse noire ou blanche. Ils sont rigoureusement tangents et par suite dans les meilleures conditions possibles pour que la moindre différence d'ombre soit appréciable.

On regarde à travers la loupe N, préalablement mise au point sur les traits, les divisions éclairées par le réflecteur M et en agissant sur le bouton G l'on fait coïncider le zéro du vernier avec le zéro du cadran.

On regarde dans l'appareil. S'il est réglé, on a l'égalité de tons.

Si non, on ramènera cette égalité en agissant sur le bouton F. On tourne

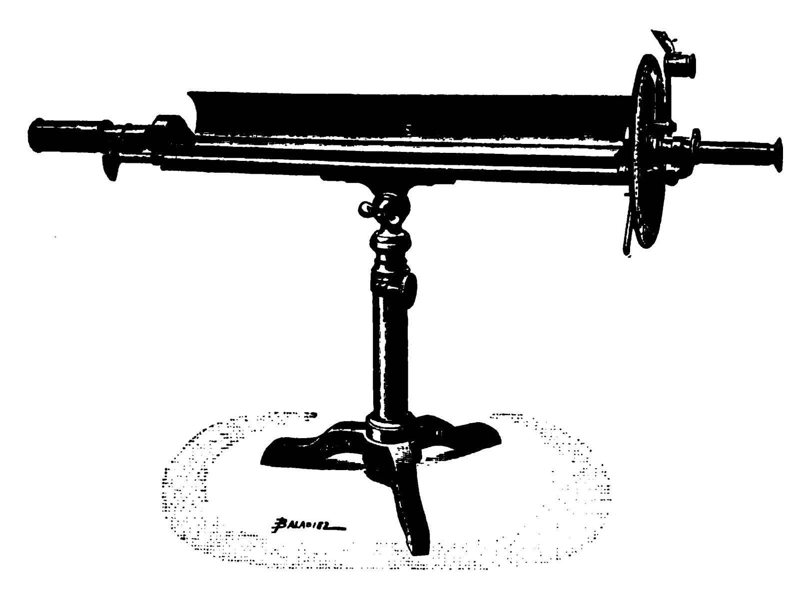


Fig. 117. — Saccharimètre à lumière jaune de Pellin.

dans le bon sens quand le côté foncé s'éclaircit et que le côté clair s'assombrit.

Il convient d'ajouter que ce réglage au zéro peut varier d'un opérateur à l'autre.

La solution sucrée étant interposée, l'image n'est plus nette et il faut sortir l'oculaire de 1 à 2 mm. Les deux demi-disques sont devenus plus clairs et inégalement éclairés.

Si l'on a interposé une matière *dextrogyre*, tels que ; le *sucre de canne* ou de *betterave*, le *sucre de diabète*, le *glucose*, le *quartz droit*, etc., c'est le côté droit qui sera le moins clair, et il faudra tourner l'alidade à *droite*.

Si la substance est *lévogyre : sucre interverti*, *glucose*, *quartz gauche*, etc., etc., c'est le côté *gauche* qui sera le moins clair, et il faudra tourner l'alidade à *gauche*.

Cette remarque a une importance pratique en ce que l'on voit d'un coup d'œil le *sens du pouvoir rotatoire* que l'on étudie.

Quand la liqueur est interposée les deux demi-disques n'ont plus rigoureusement la même couleur quand on fait l'égalité de tons.

Cela arrive dans tous les appareils et cela tient à ce que la flamme n'est pas rigoureusement monochromatique.

Il ne s'agit ici en tous cas que de très faibles différences.

Souvent dans l'industrie sucrière, on a des jus et des sirops colorés qui, mis dans cet appareil (le levier U étant levé) ou dans tout autre saccharimètre, sont assez foncés pour que le pointé soit impossible. *Dans ce cas, cet appareil* permet en abaissant le levier U, graduellement de la quantité convenable, d'obtenir plus de lumière dans l'appareil. La précision est diminuée, mais a cet avantage énorme de pouvoir encore lire avec une approximation suffisante.

Un liquide étant donné, on peut toujours, avec cet appareil, choisir l'angle qui donnera le meilleur résultat, et la pratique montre que cet angle varie avec la coloration du liquide.

Parfois, si le liquide est trop coloré, on peut enlever le bichromate.

Pour des opérations précises, il convient de refaire le zéro de l'appareil chaque fois qu'on aura modifié l'angle du polariseur avec le levier U et par suite l'éclairement du champ par la manœuvre du levier.

Si l'on veut faire vérifier un résultat par un autre opérateur, dont la vue sera presque toujours différente, il est nécessaire que ce dernier refasse lui même toute la manipulation.

Saccharimètre Pellin (à lumière jaune). — Ce polarimètre à pénombres à polariseur à angle variable est basé également sur le principe de l'analyseur tournant ; il est construit soit avec plages juxtaposées soit avec les champs concentriques de Ph. Pellin (voir p. 228).

Saccharimètres à lumière blanche. — Comme nous l'avons déjà vu précédemment le principe de leur construction est la compensation de la rotation du sucre par la rotation contraire des lames prismatiques de quartz du compensateur. Cette compensation n'est possible en lumière blanche que par suite du fait que la disposition rotatoire du sucre est sensiblement la même que celle du quartz.

Ces appareils ne peuvent donc servir *en lumière blanche* que pour l'examen des sucres.

Ils servent à toutes les analyses de sucre et l'emploi de la lumière blanche ordinaire les rend particulièrement commodes dans l'industrie.

La lumière y est plus vive, les demi-disques sont ici exactement de la même couleur dans toute l'étendue de l'échelle. Ces diverses conditions le rendent plus sensible que l'appareil à lumière jaune.

La source de lumière employée peut être une lumière quelconque : de pétrole, de gaz, bec électrique, acétylène, etc.

La lampe à pétrole à flamme plate doit être placée la flamme en long, légèrement inclinée toutefois sur l'axe de l'appareil, le milieu de la flamme à 20 cm. de la lentille éclairante.

Une petite partie de la surface de la flamme envoie sa lumière dans l'appareil et y est utilisée. Il importe que cette partie soit profonde pour envoyer le plus de lumière possible. Quant aux parties latérales de la flamme, elles ne servent pas.



Fig. 118. — Saccharimètre à lumière blanche de Laurent.

Cette considération essentielle doit guider l'opérateur dans le choix de sa source de lumière et dans la manière de l'employer.

Saccharimètre Laurent (fig. 118, 119, 120). — *Manipulation.* — Le levier U étant levé jusqu'à son arrêt et le bouton moleté Q serré modérément, on dirige l'appareil vers la flamme A, aussi bien que possible, de façon à avoir le maximum de lumière, ce que l'on vérifiera de temps en temps.

Si donc on a à analyser un sucre gauche, on place sur la règle le tube d'examen, en même temps que la plaque-type 100.

On établit l'égalité de tons comme d'habitude et pour avoir le degré saccharimétrique à gauche, il suffira évidemment de retrancher le chiffre lu au vernier, de celui donnant la valeur de la plaque-type.

Ainsi, une lecture dans ces conditions de 44°4, correspondra en réalité à 100° — 44°4 soit 55°6 à gauche.

En résumé, dans cette opération avec la plaque type, pour avoir le degré à gauche, on prendra le complément à 100 de la lecture obtenue.

Ajoutons que la plaque-type peut servir en outre à la vérification





Fig 121. — Schéma d'un champ concentrique à 2 plages.

de l'exactitude de la division et en général au bon fonctionnement de l'appareil.

Saccharimètre à lumière blanche de Ph. Pellin. — Ce saccharimètre est constitué par un polariseur avec polariscope, un analyseur Nicol à faces normales et une lunette.

La plaque de quartz parallèle d'une demi-onde, qui forme polariscope, est entaillée, évidée ou découpée d'une façon particulière, de manière à fournir une ou plusieurs plages dans un champ concentrique.

Si on vise avec une petite lunette astronomique (dont l'axe optique est mieux défini que celui de la lunette de Galilée, et qui a l'avantage de donner un anneau oculaire) ces polariscopes spéciaux à lame perforée,



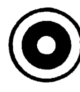


Fig. 122. — Schéma d'un champ concentrique à 3 plages.

centraire ou annulaire, dont on a eu soin d'orienter convenablement l'axe optique par rapport à la section principale du polariseur et si, suivant la nature de l'appareil, on fait tourner l'analyseur ou on déplace les lames prismatiques du compensateur, on obtient comme champ de vision, une plage centrale obscure sur fond clair (fig. 121) ou des plages annulaires concentriques alternativement claires ou obscures qui s'enveloppent les unes les autres (fig. 122).

On voit ainsi un relief très apparent qui disparaît lorsqu'il y a égalité de pénombres et ce phénomène correspond au zéro, ou au point cherché lorsqu'on a introduit la matière active entre le polariseur et l'analyseur.

Avec le champ de vision à plages concentriques, la position de l'œil est parfaitement définie et correspond à l'axe optique de la lunette astronomique qui vise toujours le centre des plages. De plus pour régler l'instru-

ment, on n'a pas à se préoccuper de la position géométrique verticale de la section de la lame qui doit coïncider avec l'axe optique de la lame. Il suffit de faire tourner sur elle-même la bonnette qui porte ces polariscopes pour les orienter facilement.

L'appareil est symétrique dans tous ses azimuts.

La précision est de moins d'une minute.

On le règle de la façon suivante : le tube de 20 cm. étant rempli d'eau distillée on le met en place et on établit l'égalité de pénombre par le compensateur en agissant sur le bouton H (fig. 123) puis on tourne le bouton V dans un sens ou dans l'autre pour faire coïncider le zéro du vernier avec le zéro de la division.

On opère alors comme précédemment pour la polarisation du liquide sucré.

Avant de terminer cette étude sur les saccharimètres nous croyons

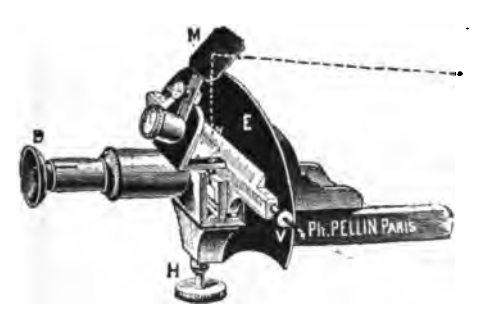


Fig. 123. — Saccharimètre à lumière blanche de Pellin.

devoir rappeler les indications des différents saccharimètres et la comparaison existant entre elles :

1 degré Soleil-Duboscq ou Cornu-Duboscq	=	0 gr. 1635 de sucre dans 100 cm^3
1 degré Laurent (division 100 cm^3 de sucre)	=	0 162 (actuellement 0,1629)
1 degré Wentzke-Soleil. . .	=	0 26048 (id. 0,26 avec le litre métrique).

D'autre part :

1 degré Soleil-Duboscq ou Cornu-Duboscq	=	1 gr. 009 Laurent
1 — —	=	0 627 Wentzke-Soleil
1 — Laurent.	=	0 990 Soleil-Duboscq
1 — —	=	0 622 Wentzke-Soleil
1 — Wentzke-Soleil	=	1 599 Soleil-Duboscq
1 — —	=	1 607 Laurent.

Dans toutes les analyses saccharimétriques dont il est parlé par la suite, nous avons laissé le poids normal de 26 gr. 048 indiqué par M. Frühling dans le texte original allemand.

Il est évident qu'il faudra modifier ce poids lors de la pesée de la

matière à analyser et prendre celui correspondant au saccharimètre employé]. (En prenant le litre métrique le poids normal du saccharimètre allemand est de 26 gr.).

II. **Méthode par détermination du poids spécifique**. — La détermination du poids spécifique des liquides sucrés s'effectue avec l'aréomètre, le picnomètre ou la balance hydrostatique. Nous supposerons que le lecteur connaît l'emploi des formules usuelles, les dispositions de ces différents appareils ainsi que les lois physiques servant de base à leur utilisation et à leur construction.

Les aréomètres qui portent sur leur échelle les indications des poids spécifiques à partir de 1.000 nécessitent, pour leur emploi dans le cas des solutions de sucre, l'utilisation de tables spéciales donnant la teneur en sucre correspondant au poids spécifique. Si sur l'échelle de ces instruments, les différentes valeurs du poids spécifique sont remplacées par les teneurs en sucre correspondantes, on obtient des instruments qui rendent inutile l'usage des tables, et permettent de lire directement la teneur en sucre de la solution. Ces instruments portent le nom de saccharomètres ou d'aréomètres Brix, le calcul de la teneur en sucre correspondant au poids spécifique ayant été calculé par Brix[1] ; par extension le mot « brix », en sucrerie, est synonyme à la fois de « saccharomètre » et de « pourcentage en sucre » et même comme nous le verrons plus loin de « pourcentage en matière sèche ».

L'aréomètre Baumé, encore malheureusement trop employé dans les sucreries ne donne aucune indication directe sur la teneur en sucre d'une solution et ne peut être employé pour déterminer la teneur réelle qu'en se servant d'une table spéciale, aucun rapport simple n'existant entre les degrés marqués sur l'échelle et la teneur en sucre des différentes solutions.

Dans toutes les déterminations aréométriques il faut tenir compte de la température des solutions à étudier et les aréomètres les meilleurs et les plus exacts renferment un thermomètre. Pendant la détermination la température du liquide doit être la température normale de $+ 20^{o}$ C. S. cette température n'est pas atteinte on détermine la densité brute à une température quelconque qu'on note elle-même et avec des tables spéciales on en déduit la densité vraie à $+ 20^{o}$ C.[2].

Dans le cas de solutions très concentrées et visqueuses telles que mélasses, etc., les indications de l'aréomètre deviennent incertaines car il se déplace difficilement dans ces liquides. On détermine alors le poids spécifique à l'aide du picnomètre. Dans l'industrie on emploie simplement un petit flacon jaugé de 50 cm^3 parfaitement propre et sec ; on détermine son poids vide, on le remplit jusqu'au trait avec le liquide en question qui doit être à la température normale et on pèse de nouveau. D'après les

[1] D'après Balling, la différence entre les degrés Brix (Bx) et les degrés Balling (Bg) est négligeable en pratique.

[2] Ces tables de réduction établies par la Commission impériale des poids et mesures se trouvent page 236 et suivantes.

nombres obtenus on calcule le poids spécifique de la solution sucrée par la formule :

$$D = \frac{P}{V}$$

dans laquelle D est le poids spécifique cherché, P le poids de la solution contenue dans le flacon et V le poids d'un égal volume d'eau. A la place

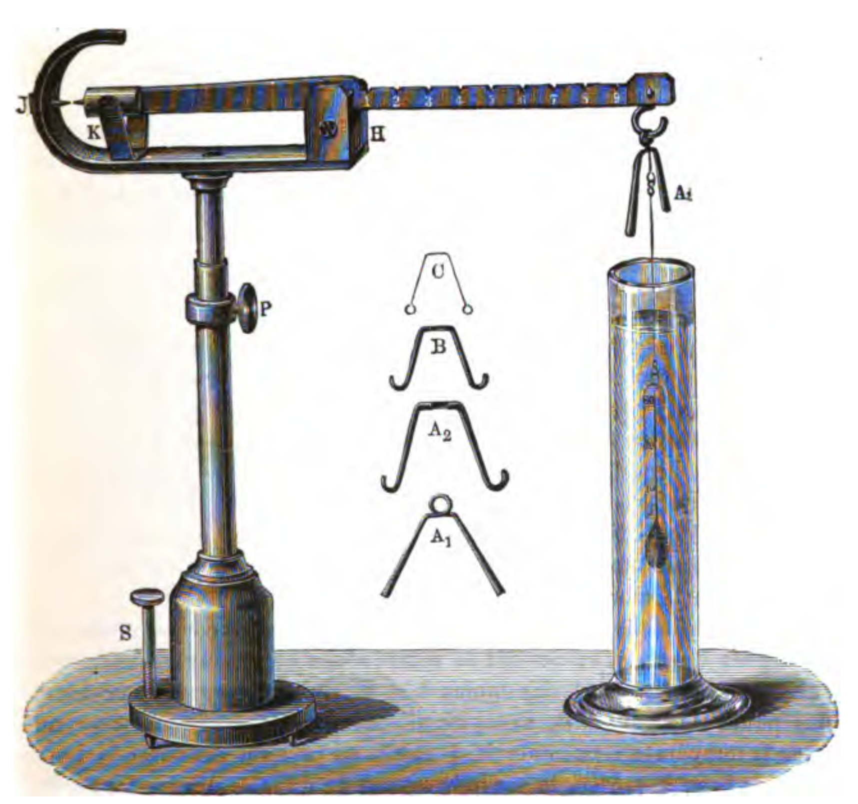


Fig. 124. — Balance hydrostatique de Mohr, modifiée par Westphal.

du flacon de 50 cm³ on peut naturellement se servir du picnomètre ou flacon à densité usuel.

Pour déterminer rapidement et exactement le poids spécifique des liquides non visqueux, surtout lorsqu'on n'en possède que de petites quantités, on se sert de la balance hydrostatique de Mohr perfectionnée et simplifiée par Westphal.

La figure 124 représente le modèle le plus connu de cet appareil. Comme on le sait, la balance est en équilibre quand la pointe K se trouve exactement en face de la pointe J du support, le plongeur étant dans le liquide et les cavaliers sur le fléau. Le pied de la balance doit être bien horizontal et le liquide exactement à la température pour

laquelle la balance a été réglée ; enfin, le plongeur doit toujours s'enfoncer de la même quantité.

Dans le réglage de ses instruments, WESTPHAL opérait dans des conditions telles, que non seulement la torsade de fil retenant le plongeur était submergée, mais encore une portion de fil simple de longueur égale à cette torsade. La vis P permet de se placer facilement dans ces conditions.

Les thermomètres plongeurs de WESTPHAL ne possèdent ni un poids égal, ni un volume égal ; à chaque appareil correspond une série de poids qui lui sont propres. Le thermomètre plongeur de REIMANN pare à cet inconvénient, il est réglé de façon à peser avec le fil et le crochet 15 gr. exactement et à déplacer 5 gr. d'eau distillée à la température normale. Par suite, les cavaliers correspondant aux différents plongeurs sont tous égaux, et de plus ils concordent avec les poids ordinaires de la balance d'analyse. Comme le plongeur déplace 5 gr. d'eau, le plus gros cavalier A (fig. 124), devra également peser 5 gr.

Par suite on pourra non seulement se procurer des pièces de rechange, mais on aura la facilité de déterminer le poids spécifique d'un liquide en se servant de ce plongeur et d'une balance d'analyse quelconque munie de ses poids. Pour cela on suspend le plongeur au crochet de l'un des plateaux et on l'équilibre en plaçant 15 gr. sur l'autre plateau. Au-dessus du premier on installe une sorte de pont pour supporter l'éprouvette contenant le liquide à essayer, et on s'arrange pour ne pas gêner les oscillations de la balance ; on laisse plonger l'appareil dans le liquide et on rétablit l'équilibre en ajoutant des poids marqués. Le poids spécifique cherché est égal à la somme des poids ajoutés divisée par 5 (poids de l'eau déplacée par le plongeur) [1].

Pour transformer le poids spécifique obtenu d'une façon ou d'une autre en degrés BRIX ou, ce qui est la même chose en teneur centésimale en sucre pur, on se sert des tables I et II établies par la Commission des poids et mesures de l'empire allemand. La première est calculée pour la température normale de + 20°C., en prenant pour base la densité vraie de l'eau à + 4°C., la seconde permet de transformer les degrés BRIX obtenus à une température quelconque en degré à + 20°C. L'emploi de ces tables est très facile.

Les teneurs centésimales en saccharose obtenues à + 20°C. (degrés BRIX) sont contenues dans la première colonne verticale à gauche et les dixièmes correspondant dans la première colonne horizontale. A l'intersection on trouve le poids spécifique. Inversement si on connaît ce dernier et que l'on cherche le degré BRIX correspondant, on cherche ce nombre ou celui qui s'en rapproche le plus dans les colonnes verticales

[1] En dehors du plongeur de 15 gr. déplaçant 5 gr. d'eau, on construit également des plongeurs déplaçant 1 gr. et pesant 5 gr. et d'autres déplaçant 10 gr. et en pesant 30 gr. Par suite les poids ajoutés dans le cas du flotteur déplaçant 1 gr. donnent directement le poids spécifique cherché ; ceux ajoutés dans le dernier cas doivent être divisés par 10.

et on obtient facilement le degré Brix correspondant. Ainsi une teneur de 10,0 Brix correspond à une densité vraie de 1,038143, et une teneur de 10,5 Brix à une densité de 1,040212. Une densité de 1,0805 (p. 234) correspond à une teneur en sucre de 19,9 o/o. Quand les degrés Brix auront été déterminés à des températures différentes de + 20°C. et qu'on voudra les transformer en degrés Brix ou en poids spécifiques à + 20°C. on se servira de la table II. On cherchera dans la première colonne verticale de gauche le chiffre trouvé ; dans la colonne horizontale la température observée et à l'intersection on trouvera le degré Brix à + 20°C. ; on pourra chercher dans la table I de poids spécifique qui lui correspond. Par exemple : 25°6 Brix à + 15° C. = 25°3 Brix à + 20°C. (page 236). La densité vraie correspondante est de 1,104938 (page 234).

Si on a déterminé le poids spécifique d'une solution de sucre à une température différente de 20°C. et si on veut le transformer en degré Brix ou en poids spécifique vrai à + 20°, on opérera comme dans l'exemple suivant : On a trouvé à + 15°C. une densité de 1,1007 et au moyen de la table I on détermine le degré Brix correspondant : dans cette table le nombre qui se rapproche le plus de 1,1007 est 1,100802 auquel correspond un Brix égal à 24°4 (p. 234).

A l'aide de la table II, on trouve qu'à 24°4, Brix à + 15° correspondent 24°1 Brix à 20°C, et d'après la table I, ce dernier chiffre correspond à une densité vraie de 1,099428.

La table III permet la transformation des degrés Baumé en degrés Brix.

TABLE I
pour déterminer la densité vraie d'une solution de saccharose d'après sa teneur centésimale en sucre

Densité vraie à + 20°C. correspondant aux teneurs centésimales en saccharose.
Unité : Densité de l'eau à + 4°C.

Saccharose % = Degré Brix	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
0	0,998234	0,998622	0,999010	0,999398	0,999786	1,000174	1,000563	1,000952	1,001342	1,001731
1	1,002120	1,002509	1,002897	1,003286	1,003675	1,004064	1,004453	1,004844	1,005234	1,005624
2	1,006015	1,006405	1,006796	1,007188	1,007580	1,007972	1,008353	1,008755	1,009148	1,009541
3	1,009934	1,010327	1,010721	1,011115	1,011510	1,011904	1,012298	1,012694	1,013089	1,013485
4	1,013881	1,014277	1,014673	1,015070	1,015467	1,015864	1,016261	1,016659	1,017058	1,017456
5	1,017854	1,018253	1,018652	1,019052	1,019451	1,019851	1,020251	1,020651	1,021053	1,021454
6	1,021855	1,022257	1,022659	1,023061	1,023463	1,023867	1,024270	1,024673	1,025077	1,025481
7	1,025885	1,026289	1,026694	1,027099	1,027504	1,027010	1,028316	1,028722	1,029128	1,029535
8	1,029942	1,030349	1,030757	1,031165	1,031573	1,031982	1,032391	1,032800	1,033209	1,033619
9	1,034029	1,034439	1,034850	1,035260	1,035671	1,036082	1,036494	1,036906	1,037318	1,037730
10	1,038143	1,038556	1,038970	1,039383	1,039797	1,040212	1,040626	1,041041	1,041456	1,041872
11	1,042288	1,042704	1,043121	1,043537	1,043954	1,044370	1,044788	1,045206	1,045625	1,046043
12	1,046462	1,046881	1,047300	1,047720	1,048140	1,048559	1,048980	1,049401	1,049822	1,050243
13	1,050665	1,051078	1,051510	1,051933	1,052356	1,052778	1,053202	1,053626	1,054050	1,054475
14	1,054900	1,055325	1,055751	1,056176	1,056602	1,057029	1,057455	1,057882	1,058310	1,058737
15	1,059165	1,059593	1,060022	1,060451	1,060880	1,061308	1,061738	1,062168	1,062598	1,063029
16	1,063460	1,063892	1,064324	1,064756	1,065188	1,065621	1,066054	1,066487	1,066921	1,067355
17	1,067789	1,068228	1,068658	1,069093	1,069529	1,069964	1,070400	1,070836	1,071273	1,071710
18	1,072147	1,072585	1,073023	1,073461	1,073900	1,074338	1,074777	1,075217	1,075657	1,076097
19	1,076537	1,076978	1,077419	1,077860	1,078302	1,078744	1,079187	1,079629	1,080072	1,080515
20	1,080959	1,081403	1,081848	1,082292	1,082737	1,083182	1,083628	1,084074	1,084520	1,084967
21	1,085414	1,085861	1,086309	1,086757	1,087205	1,087652	1,088101	1,088550	1,089000	1,089450
22	1,089900	1,090351	1,090802	1,091253	1,091704	1,092155	1,092607	1,093060	1,093513	1,093966
23	1,094420	1,094874	1,095328	1,095782	1,096236	1,096691	1,097147	1,097603	1,098058	1,098514
24	1,098971	1,099428	1,099886	1,100344	1,100802	1,101259	1,101718	1,102177	1,102637	1,103097
25	1,103557	1,104017	1,104478	1,104938	1,105400	1,105862	1,106324	1,106786	1,107248	1,107711
26	1,108175	1,108639	1,109103	1,109568	1,110033	1,110497	1,110963	1,111429	1,112895	1,112361
27	1,112828	1,113295	1,113863	1,114229	1,114897	1,115166	1,115635	1,116104	1,116572	1,117042
28	1,117512	1,117982	1,118453	1,118923	1,119395	1,119867	1,120339	1,120812	1,121284	1,121757
29	1,122231	1,122705	1,123179	1,123653	1,124128	1,124603	1,125079	1,125555	1,126030	1,126507
30	1,126984	1,127461	1,127939	1,128417	1,128896	1,129374	1,129853	1,130332	1,130812	1,131292
31	1,131773	1,132254	1,132735	1,133216	1,133698	1,134180	1,134663	1,135146	1,135628	1,136112
32	1,136596	1,137080	1,137565	1,138049	1,138534	1,139020	1,139506	1,139993	1,140479	1,140966
33	1,141453	1,141941	1,142429	1,142916	1,143405	1,143894	1,144384	1,144874	1,145363	1,145854
34	1,146245	1,146836	1,147328	1,147820	1,148313	1,148805	1,149298	1,149792	1,150286	1,150780
35	1,151273	1,151770	1,152265	1,152760	1,153256	1,153752	1,154249	1,154746	1,155242	1,155740
36	1,156238	1,156736	1,157235	1,157733	1,158233	1,158733	1,159233	1,159733	1,160233	1,160734
37	1,161236	1,161738	1,162240	1,162742	1,163245	1,163748	1,164252	1,164756	1,165259	1,165764
38	1,166269	1,166775	1,167281	1,167786	1,169293	1,168800	1,169307	1,169815	1,170322	1,170831
39	1,181340	1,171849	1,172359	1,172869	1,173379	1,173889	1,174400	1,174911	1,175423	1,175935
40	1,176447	1,176960	1,177473	1,177987	1,178501	1,179014	1,179527	1,180044	1,180560	1,181076
41	1,181592	1,182108	1,182665	1,183142	1,183660	1,184178	1,184696	1,185215	1,185734	1,186253
42	1,186773	1,187293	1,187814	1,188335	1,188856	1,189379	1,189601	1,190423	1,190946	1,191469
43	1,191993	1,192517	1,193041	1,193565	1,194090	1,194616	1,195141	1,195667	1,196793	1,196720
44	1,197247	1,197775	1,198303	1,198832	1,199360	1,199890	1,200420	1,200950	1,201480	1,202010
45	1,202540	1,203071	1,203603	1,204136	1,204668	1,205200	1,205733	1,206266	1,206801	1,207335

TABLE I *(Suite)*

Densité vraie à + 20° C. correspondant aux teneurs centésimales en saccharose.
Unité : Densité de l'eau à + 4° C.

Saccharose % = Degré Brix	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
46	1,207870	1,208405	1,208940	1,209477	1,210013	1,210549	1,211086	1,211623	1,212162	1,212700
47	1,213238	1,213777	1,214317	1,214856	1,215395	1,215936	1,216476	1,217017	1,217559	1,218101
48	1,218643	1,219185	1,219729	1,220272	1,220815	1,221360	1,221904	1,222449	1,222995	1,223540
49	1,224086	1,224632	1,225180	1,225727	1,226274	1,226823	1,227371	1,227919	1,228469	1,229018
50	1,229567	1,230117	1,230668	1,231219	1,231770	1,232322	1,232874	1,233426	1,233979	1,234532
51	1,235085	1,235639	1,236194	1,236748	1,237303	1,237859	1,238414	1,238970	1,239527	1,240084
52	1,240641	1,241198	1,241757	1,242315	1,242873	1,243433	1,243992	1,244222	1,245113	1,245673
53	1,246234	1,246795	1,247358	1,247920	1,248482	1,249046	1,249609	1,250172	1,250737	1,251301
54	1,251866	1,252431	1,252997	1,253563	1,254129	1,254697	1,255264	1,255831	1,256400	1,256967
55	1,257535	1,258104	1,258674	1,259244	1,259815	1,260385	1,260955	1,261527	1,262099	1,262071
56	1,263243	1,263816	1,264390	,264963	1,265537	1,266112	1,266686	1,267261	1,267837	1,268413
57	1,268989	1,269565	1,270143	1,270720	1,271299	1,271877	1,272455	1,273035	1,273614	1,274194
58	1,274774	1,275354	1,275936	1,276517	1,277098	1,277680	1,278262	1,278844	1,279428	1,280011
59	1,280595	1,281179	1,281764	1,282349	1,282935	1,283521	1,284107	1,284694	1,285281	1,285869
60	1,286456	1,287044	1,287633	1,288222	1,288811	1,289401	1,289991	1,290581	1,291172	1,291763
61	1,292354	1,292946	1,293539	1,294131	1,294725	1,295318	1,295911	1,296506	1,297100	1,297696
62	1,298291	1,298886	1,299483	1,300079	1,300677	1,301274	1,301871	1,302470	1,303068	1,303668
63	1,304267	1,304867	1,305467	1,306068	1,306669	1,307271	1,307872	1,308475	1,309077	1,309680
64	1,310282	1,310885	1,311489	1,312093	1,312699	1,313304	1,313909	1,314515	1,315121	1,316728
65	1,316334	1,316941	1,317549	1,318157	1,318766	1,319374	1,319983	1,320593	1,321203	1,321814
66	1,322425	1,323036	1,323648	1,324259	1,324872	1,325484	1,326097	1,326711	1,327325	1,327946
67	1,328554	1,329170	1,329785	1,330401	1,331017	1,331633	1,332250	1,332868	1,333485	1,334103
68	1,334722	1,335342	1,335961	1,336581	1,337200	1,337821	1,338341	1,339063	1,339684	1,340306
69	1,340928	1,341551	1,342174	1,342798	1,343421	1,344046	1,344671	1,345296	1,345922	1,346547
70	1,347174	1,347801	1,348427	1,349055	1,349682	1,350311	1,350939	1,351568	1,352197	1,352827
71	1,353456	1,354087	1,354717	1,355349	1,355980	1,356612	1,357245	1,357877	1,358511	1,359144
72	1,359778	1,360413	1,361047	1,361682	1,362317	1,362953	1,363590	1,364226	1,364864	1,365501
73	1,366139	1,366777	1,367415	1,368054	1,368693	1,369333	1,369973	1,370613	1,371254	1,371894
74	1,372536	1,373178	1,373820	1,374463	1,375105	1,375749	1,376392	1,377036	1,377680	1,378326
75	1,378971	1,379617	1,380262	1,380909	1,381555	1,382203	1,382851	1,383499	1,384148	1,384796
76	1,385446	1,386096	1,386745	1,387396	1,388045	1,388696	1,389347	1,389999	1,390651	1,391303
77	1,391956	1,392610	1,393263	1,393917	1,394571	1,395226	1,395881	1,396536	1,397192	1,397848
78	1,398505	1,399162	1,399816	1,400477	1,401134	1,401793	1,402452	1,403111	1,403771	1,404430
79	1,403091	1,405752	1,406112	1,407074	1,407735	1,408398	1,409061	1,409723	1,410387	1,411051
80	1,411715	1,412380	1,413044	1.413709	1,414374	1,415440	1,415706	1,416373	1,417039	1,417707
81	1,418374	1,419043	1,419711	1.420380	1,421049	1,421719	1,422390	1,423059	1,423730	1,424400
82	1,425072	1,425744	1,426416	1,427089	1,427761	1,428435	1,429109	1,429782	1,430457	1,431131
83	1,431807	1,432483	1,433158	1,433835	1,434511	1,435188	1,435866	1,436543	1,437222	1,437900
84	1,438579	1,439259	1,439938	1,440619	1,441299	1,441980	1,442661	1,443342	1,444024	1,444705
85	1,445388	1,446071	1,446754	1,447438	1,448121	1,448806	1,449391	1,450175	1,450860	1,451545
86	1,452232	1,452919	1,453605	1,454292	1,454980	1,455668	1,456357	1,457045	1,457735	1,458424
87	1,459114	1,459805	1,460495	1,461186	1,461877	1,462568	1,463260	1,463953	1,464645	1,465338
88	1,466032	1,466726	1,467420	1,468115	1,468810	1,469504	1,470200	1,470896	1,471592	1,472289
89	1,472986	1,473684	1,474381	1,475080	1,475779	1,476477	1,477176	1,477876	1,478575	1,479275
90	1,479976	1,480677	1,481378	1,482080	1,482782	1,483484	1,484187	1,484890	1,485593	1,486297
91	1,487002	1,487707	1,488411	1,489117	1,489823	1,490528	1,491234	1,491941	1,492647	1,493355
92	1,494063	1,494771	1,495479	1,496188	1,496897	1,497606	1,498316	1,499026	1,499736	1,500447
93	1,501158	1,501870	1,502582	1,503293	1.504006	1,504719	1,505432	1,506146	1,506859	1,507574
94	1,508289	1,509004	1,509720	1,510435	1,511151	1,511868	1,512585	1,513302	1,514019	1,514737
95	1,515455	1,516174	1,516893	1,517612	1,518332	1,519051	1,519871	1,520492	1,521212	1,521934
96	1,522656	1,523378	1.524100	1,524823	1,525546	1,526269	1,526993	1,527717	1,528441	1,529166
97	1,529891	1,530616	1,531342	1,532068	1,532794	1,533521	1,534248	1,534976	1,535704	1,536432
98	1,537161	1,537889	1,538618	1,539347	1,540076	1,540806	1,541536	1,542267	1,542998	1,543730
99	1,544462	1,545194	1,545926	1,546659	1,547292	1,549127	1,548861	1,549595	1,550329	1,551064
100	1,551800									

TABLE II

pour déterminer le degré Brix d'après les degrés lus et la température

TEMPÉRATURES DE 10 A 19°C

Degrés Brix vrais correspondant aux degrés trouvés et aux températures correspondantes observées ci-contre :

Degrés trouvés	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
20,0	19,5	19,5	19,6	19,6	19,7	19,7	19,8	19,8	19,9	19,9
2	19,7	19,7	19,8	19,8	19,9	19,9	20,0	20,0	20,1	20.1
4	19,9	19,9	20,0	20,0	20,1	20,1	20,2	20,2	20,3	20,3
6	20,1	20,1	20,2	20.2	20,3	20,3	20,4	20,4	20,5	20,5
8	20,3	20,3	20,4	20,4	20,5	20,5	20,6	20,6	20,7	20,7
21,0	20,5	20,5	20,6	20,6	20,7	20,7	20,8	20,8	20,9	20,9
2	20,7	20,7	20,8	20,8	20,9	20,9	21,0	21,0	21,1	21,1
4	20,9	20,9	21,0	21,0	21,1	21,1	21,2	21,2	21,3	21,3
6	21,1	21,1	21,2	21,2	21,3	21,3	21,4	21,4	21,5	21,5
8	21,3	21,3	21,4	21,4	21,5	21,5	21,6	21,6	21,7	21,7
22,0	21,5	21,5	21,6	21,6	21,7	21,7	21,8	21,8	21,9	21,9
2	21,7	21,7	21,8	21,8	21,9	21,9	22,0	22,0	22,1	22,1
4	21,9	21,9	22,0	22,0	22,1	22,1	22,2	22,2	22,3	22,3
6	22,1	22,1	22,2	22,2	22,3	22,3	22,4	22,4	22,5	22,5
8	22,3	22,3	22,4	22,4	22,5	22,5	22,6	22,6	22,7	22,7
23,0	22,5	22,5	22,6	22,6	22,7	22,7	22,8	22,8	22,9	22,9
2	22,7	22,7	22,8	22,8	22,9	22,9	23,0	23,0	23,1	23,1
4	22,9	22,9	23,0	23,0	23,1	23,1	23.2	23,2	23,3	23,3
6	23,1	23,1	23,2	23,2	23,3	23,3	23,4	23,4	23,5	23,5
8	23,3	23,3	23,4	23,4	23,5	23,5	23,6	23,6	23,7	23,7
24,0	23,5	23,5	23,6	23,6	23,7	23,7	23,8	23,8	23,9	23,9
2	23,6	23,7	23,7	23,8	23,8	23,9	24,0	24,0	24,1	24,1
4	23,8	23,9	23,9	24,0	24,0	24,1	24,2	24,2	24,3	24,3
6	24,0	24,1	24,1	24,2	24,2	24,3	24,4	24,4	24,5	24,5
8	24,2	24,3	24,3	24,4	24,4	24,5	24,6	24,6	24,7	24,7
25,0	24,4	24,5	24,5	24.6	24,6	24,7	24,8	24,8	24,9	24,9
2	24,6	24,7	24,7	24.8	24,8	24,9	25,0	25,0	25,1	25,1
4	24,8	24,9	24,9	25,0	25,0	25,1	25,2	25,2	25,3	25,3
6	25,0	25,1	25,1	25,2	25,2	25,3	25,4	25,4	25,5	25,5
8	25,2	25,3	25 3	25,4	25,4	25,5	25,6	25,6	25,7	25,7
26,0	25,4	25,5	25,5	25,6	25,6	25,7	25,8	25,8	25,9	25,9
2	25,6	25,7	25,7	25,8	25,8	25,9	26.0	26,0	26,1	26,1
4	25,8	25,9	25,9	26,0	26,0	26,1	26,2	26,2	26,3	26,3
6	26,0	26,1	26,1	26,2	26,2	26,3	26,4	26,4	26,5	26,5
8	26,2	26,3	26,3	26,4	26,4	26,5	26,6	26,6	26,7	26,7
27,0	26,4	26,5	26,5	26,6	26,6	26,7	26,8	26,8	26,9	26,9
2	26,6	26,7	26,7	26,8	26,8	26,9	27,0	27,0	27,1	27,1
4	26,8	26,9	26,9	27,0	27,0	27,1	27,2	27,2	27,3	27,3
6	27,0	27,1	27,1	27,2	27,2	27,3	27,4	27,4	27,5	27,5
8	27,2	27,3	27,3	27,4	27,4	27,5	27,6	27,6	27,7	27,7
28,0	27,4	27,5	27,5	27,6	27,6	27,7	27,7	27,8	27,9	27,9
2	27,6	27,7	27,7	27,8	27,8	27,9	27,9	28,0	28,1	28,1
4	27,8	27,9	27,9	28,0	28,0	28,1	28,1	28,2	28,3	28,3
6	28,0	28,1	28,1	28,2	28,2	28,3	28,3	28,4	28,5	28,5
8	28,2	28,3	28,3	28,4	28,4	28,5	28,5	28,6	28,7	28,7

TABLE II *(Suite)*

TEMPÉRATURES DE 10 A 19°C

Degrés trouvés	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
	Degrés Brix vrais correspondant aux degrés trouvés et aux températures correspondantes observées ci-contre :									
29,0	28,4	28,5	28,5	28,6	28,6	28,7	28,7	28,8	28,9	28,9
2	28,6	28,7	28,7	28,8	28,8	28,9	28,9	29,0	29,1	29,1
4	28,8	28,9	28,9	29,0	29,0	29,1	29,1	29,2	29,3	29,3
6	29,0	29,1	29,1	29,2	29,2	29,3	29,3	29,4	29,5	29,5
8	29,2	29,3	29,3	29,4	29,4	29,5	29,5	29,6	29,7	29,7
30,0	29,4	29,5	29,5	29,6	29,6	29,7	29,7	29,8	29,9	29,9
2	29,6	29,7	29,7	29,8	29,8	29,9	29,9	30,0	30,1	30,1
4	29,8	29,9	29,9	30,0	30,0	30,1	30,1	30,2	30,3	30,3
6	30,0	30,1	30,1	30,2	30,2	30,3	30,3	30,4	30,5	30,5
8	30,2	30,3	30,3	30,4	30,4	30,5	30,5	30,6	30,7	30,7
31,0	30.4	30,4	30,5	30,6	30.6	30,7	30,7	30,8	30,9	30,9
2	30.6	30.6	30,7	30,8	30,8	30,9	30,9	31,0	31,1	31,1
4	30,8	30,8	30,9	31,0	31,0	31,1	31,1	31,2	31 3	31,3
6	31,0	31,0	31,1	31,2	31,2	31,3	31,3	31.4	31,5	31,5
8	31,2	31,2	31,3	31,4	31,4	31,5	31,5	31,6	31,7	31,7
32,0	31,4	31,4	31,5	31,6	31,6	31,7	31,7	31,8	31,9	31,9
2	31,6	31,6	31,7	31,8	31,8	31,9	31,9	32,0	32,1	32,1
4	31,8	31,8	31,9	32,0	32,0	32,1	32,1	32,2	32,3	32,3
6	32,0	32.0	32,1	32.2	32,2	32,3	32,3	32,4	32,5	32.5
8	32,2	32,2	32,3	32,4	32,4	32,5	32,5	32,6	32,7	32,7
33,0	32,4	32,4	32,5	32,6	32,6	32,7	32,7	32,8	32,9	32,9
2	32,6	32,6	32,7	32,8	32,8	32,9	32,9	33,0	33,1	33,1
4	32,8	32.8	32,9	33,0	33,0	33,1	33,1	33,2	33,3	33.3
6	33.0	33.0	33.1	33,2	33,2	33,3	33,3	33,4	33,5	33,5
8	33,2	33,2	33,3	33,4	33,4	33,5	33,5	33,6	33,7	33,7
34,0	33,4	33,4	33,5	33,5	33,6	33,7	33.7	33,8	33,9	33,9
2	33,6	33,6	33,7	33,7	33,8	33,9	33,9	34,0	34,1	34,1
4	32,8	33,8	33.9	33,9	34,0	34.1	34,1	34,2	34,3	34,3
6	34,0	34,0	34,1	34,1	34,2	34,3	34,3	34,4	34,5	34,5
8	34,2	34,2	34,3	34,3	34,4	34,5	34,5	34,6	34,7	34,7
35,0	34.4	34.4	34,5	34,5	34,6	34,7	34,7	34,8	34,9	34,9
2	34,6	34,6	34,7	34,7	34,8	34,9	34,9	35,0	35,1	35,1
4	34,8	34,8	34,9	34,9	35,0	35,1	35,1	35,2	35,3	35,3
6	35,0	35,0	35,1	35,1	35,2	35,3	35,3	35.4	35,5	35,5
8	35,2	35,2	35,3	35,3	35,4	35,5	35,5	35,6	35,7	35,7
36,0	35.4	35,4	35,5	35,5	35,6	35.7	35,7	35,8	35,9	35,9
2	35,6	35,6	35.7	35,7	35,8	35.9	35.9	36,0	36,1	36,1
4	35,8	35,8	35,9	35,9	36,0	36,1	36,1	36,2	36,3	36,3
6	36,0	36,0	36.1	36,1	36,2	36,3	36,3	36,4	36,5	36,5
8	36,2	36,2	36,3	36,3	36,4	36,5	36,5	36,6	36,7	36,7
37,0	36.4	36.4	36,5	36,5	36,6	36,7	36,7	36,8	36,9	36,9
2	36,5	36,6	36,7	36,7	36,8	36,9	36,9	37,0	37,1	37,1
4	36,7	36,8	36,9	36,9	37,0	37,1	37,1	37,2	37,3	37,3
6	36,9	37,0	37,1	37,1	37,2	37,3	37,3	37,4	37,5	37,5
8	37,1	37,2	37,3	37,3	37,4	87,5	37,5	37,6	37,7	37,7
38,0	37,3	37,4	37,5	37,5	37,6	37,7	37,7	37,8	37,9	37,9
2	37,5	37,6	37,7	37,7	37,8	37,9	37,9	38,0	38,1	38,1

TABLE II (*Suite*)

TEMPÉRATURES DE 10 A 19°C

Degrés trouvés	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
	Degrés Brix vrais correspondant aux degrés trouvés et aux températures correspondantes observées ci-contre :									
4	37,7	37,8	37,9	37,9	38,0	38,1	38,1	38,2	38,3	38,3
6	37,9	38,0	38,1	38,1	38,2	38,3	38,3	38,4	38,5	38,5
8	38,1	38,2	38,3	38,3	38,4	38,5	38,5	38,6	38,7	38,7
39,0	38,3	38,4	38,5	38,5	38,6	38,7	38,7	38,8	38,9	38,9
2	38,5	38,6	38,7	38,7	38,8	38,9	38,9	39,0	39,1	39,1
4	38,7	38,8	38,9	38,9	39,0	39,1	39,1	39,2	39,3	39,3
6	38,9	39,0	39,1	39,1	39,2	39,3	39,3	39,4	39,5	39,5
8	39,1	39,2	39,3	39,3	39,4	39,5	39,5	39,6	39,7	39,7
40,0	39,3	39,4	39,5	39,5	39,6	39,7	39,7	39,8	39,9	39,9
2	39,5	39,6	39,7	39,7	39,8	39,9	39,9	40,0	40,1	40,1
4	39,7	39,8	39,9	39,9	40,0	40,1	40,1	40,2	40,3	40,3
6	39,9	40,0	40,1	40,1	40,2	40,3	40,3	40,4	40,5	40,5
8	40,1	40,2	40,3	40,3	40,4	40,5	40,5	40,6	40,7	40,7
41,0	40,3	40,4	40,5	40,5	40,6	40,7	40,7	40,8	40,9	40,9
2	40,5	40,6	40,7	40,7	40,8	40,9	40,9	41,0	41,1	41,1
4	40,7	40,8	40,9	40,9	41,0	41,1	41,1	41,2	41,3	41,3
6	40,9	41,0	41,0	41,1	41,2	41,3	41,3	41,4	41,5	41,5
8	41,1	41,2	41,2	41,3	41,4	41,5	41,5	41,6	41,7	41,7
42,0	41,3	41,4	41,4	41,5	41,6	41,7	41,7	41,8	41,9	41,9
2	41,5	41,6	41,6	41,7	41,8	41,9	41,9	42,0	42,1	42,1
4	41,7	41,8	41,8	41,9	42,0	42,1	42,1	42,2	42,3	42,3
6	41,9	42,0	42,0	42,1	42,2	42,3	42,3	42,4	42,5	42,5
8	42,1	42,2	42,2	42,3	42,4	42,5	42,5	42,6	42,7	42,7
43,0	42,3	42,4	42,4	42,5	42,6	42,7	42,7	42,8	42,9	42,9
2	42,5	42,6	42,6	42,7	42,8	42,9	42,9	43,0	43,1	43,1
4	42,7	42,8	42,8	42,9	43,0	43,1	43,1	43,2	43,3	43,3
6	42,9	43,0	43,0	43,1	43,2	43,3	43,3	43,4	43,5	43,5
8	43,1	43,2	43,2	43,3	43,4	43,5	43,5	43,6	43,7	43,7
44,0	43,3	43,4	43,4	43,5	43,6	43,7	43,7	43,8	43,9	43,9
2	43,5	43,6	43,6	43,7	43,8	43,9	43,9	44,0	44,1	44,1
4	43,7	43,8	43,8	43,9	44,0	44,1	44,1	44,2	44,3	44,3
6	43,9	44,0	44,0	44,1	44,2	44,3	44,3	44,4	44,5	44,5
8	44,1	44,2	44,2	44,3	44,4	44,5	44,5	44,6	44,7	44,7
45,0	44,3	44,4	44,4	44,5	44,6	44,6	44,7	44,8	44,9	44,9
2	44,5	44,6	44,6	44,7	44,8	44,8	44,9	45,0	45,1	45,1
4	44,7	44,8	44,8	44,9	45,0	45,0	45,1	45,2	45,3	45,3
6	44,9	45,0	45,0	45,1	45,2	45,2	45,3	45,4	45,5	45,5
8	45,1	45,2	45,2	45,3	45,4	45,4	45,5	45,6	45,7	45,7
46,0	45,3	45,4	45 4	45,5	45,6	45,6	45,7	45,8	45,9	45,9
2	45,5	45,6	45,6	45,7	45,8	45,8	45,9	46,0	46,1	46,1
4	45,7	45,8	45,8	45,9	46,0	46,0	46,1	46,2	46,3	46,3
6	45,9	46,0	46,0	46,1	46,2	46,2	46,3	46,4	46,5	46,5
8	46,1	46,2	46,2	46,3	46,4	46,4	46,5	46,6	46,7	46,7
47,0	46,3	46,4	46,4	46,5	46,6	46,6	46,7	46,8	46,9	46,9
2	46,5	46,6	46,6	46,7	46,8	46,8	46,9	47,0	47,1	47,1
4	46,7	46,8	46 8	46,9	47,0	47,0	47,1	47,2	47,3	47,3
6	46,9	47,0	47,0	47,1	47,2	47,2	47,3	47,4	47,5	47,5
8	47,1	47,2	47,2	47,3	47,4	47,4	47,5	47,6	47,7	47,7

TABLE II (*Suite*)

TEMPÉRATURES DE 10 A 19°C

Degrés trouvés	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
	Degrés Brix vrais correspondant aux degrés trouvés et aux températures correspondantes observées ci-contre :									
48,0	47,3	47,4	47,4	47,5	47,6	47,6	47,7	47,8	47,9	47,9
2	47,5	47,6	47,6	47,7	47,8	47,8	47,9	48,0	48,1	48,1
4	47,7	47,8	47,8	47,9	48,0	48,0	48,1	48,2	48,3	48,3
6	47,9	48,0	48,0	48,1	48,2	48,2	48,3	48,4	48,5	48,5
8	48,1	48,2	48,2	48,3	48,4	48,4	48,5	48,6	48,7	48,7
49,0	48,3	48,4	48,4	48,5	48,6	48,6	48,7	48,8	48,9	48,9
2	48 5	48,6	48,6	48,7	48,8	48,8	48,9	49,0	49,1	49,1
4	48,7	48,8	48,8	48,9	49,0	49,0	49,1	49,2	49,3	49,3
6	48,9	49,0	49,0	49,1	49,2	49,2	49,3	49,4	49,5	49,5
8	49,1	49,2	49,2	49,3	49,4	49,4	49,5	49,6	49,7	49,7
50,0	49,3	49,4	49,4	49,5	49,6	49,6	49,7	49,8	49,9	49,9

TEMPÉRATURES DE 20 A 29°C

Degrés trouvés	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
	Degrés Brix vrais correspondant aux degrés trouvés et aux températures correspondantes observées ci-contre :									
20,0	20,0	20,1	20,1	20 2	20,3	20,3	20,4	20,5	20,5	20,6
2	20,2	20,3	20,3	20,4	20,5	20,5	20,6	20,7	20,7	20,8
4	20,4	20,5	20,5	20,6	20,7	20,7	20,8	20,9	20,9	21,0
6	20,6	20,7	20,7	20,8	20,9	20,9	21,0	21,1	21,1	21,2
8	20,8	20,9	20,9	21,0	21,1	21,1	21,2	21,3	21,3	21,4
21,0	21,0	21,1	21,1	21,2	21,3	21,3	21,4	21,5	21,5	21,6
2	21,2	21,3	21,3	21,4	21,5	21,5	21,6	21,7	21,7	21,8
4	21,4	21,5	21,5	21,6	21,7	21,7	21,8	21,9	21,9	22,0
6	21,6	21,7	21,7	21,8	21,9	21,9	22,0	22,1	22,1	22,2
8	21,8	21,9	21,9	22,0	22,1	22,1	22,2	22,3	22,3	22,4
22,0	22,0	22,1	22,1	22,2	22,3	22,3	22,4	22,5	22,5	22,6
2	22,2	22,3	22,3	22,4	22,5	22,5	22,6	22,7	22,7	22,8
4	22,4	22,5	22,5	22,6	22,7	22,7	22,8	22,9	22,9	23,0
6	22,6	22,7	22,7	22,8	22,9	22,9	23,0	23,1	23,1	23,2
8	22,8	22,9	22,9	23,0	23,1	23,1	23,2	23,3	23,3	23,4
23,0	23,0	23,1	23,1	23,2	23,3	23,3	23,4	23,5	23,6	23,6
2	23,2	23,3	23,3	23,4	23,5	23,5	23,6	23,7	23,8	23,8
4	23,4	23,5	23,5	23,6	23,7	23,7	23,8	23,9	24,0	24,0
6	23,6	23,7	23,7	23,8	23,9	23,9	24,0	24,1	24,2	24,2
8	23,8	23,9	23,9	24,0	24,1	24,1	24,2	24,3	24,4	24,4
24,0	24,0	24,1	24,1	24,2	24,3	24,3	24,4	24,5	24,6	24,6
2	24,2	24,3	24,3	24,4	24,5	24,5	24,6	24,7	24,8	24,8
4	24,4	24,5	24,5	24,6	24,7	24,7	24,8	24,9	25,0	25,0
6	24,6	24,7	24,7	24,8	24,9	24,9	25,0	25,1	25,2	25,2
8	24,8	24,9	24,9	25,0	25,1	25,1	25,2	25,3	25,4	25,4
25,0	25,0	25,1	25,1	25,2	25,3	25,3	25,4	25,5	25,6	25,6
2	25,2	25,3	25,3	25,4	25,5	25,5	25,6	25,7	25,8	25,8

TABLE II (*Suite*)

TEMPÉRATURES DE 20 A 29°C

Degrés trouvés	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
	Degrés Brix vrais correspondant aux degrés trouvés et aux températures correspondantes observées ci-contre :									
4	25,4	25,5	25,5	25,6	25,7	25,7	25,8	25,9	26,0	26,0
6	25,6	25,7	25,7	25,8	25,9	25,9	26,0	26,1	26,2	26,2
8	25,8	25,9	25,9	26,0	26,1	26,1	26,2	26,3	26,4	26,4
26,0	26,0	26,1	26,1	26,2	26,3	26,3	26,4	26,5	26,6	26,6
2	26,2	26,3	26,3	26,4	26,5	26,5	26,6	26,7	26,8	26,8
4	26,4	26,5	26,5	26,6	26,7	26,7	26,8	26,9	27,0	27,0
6	26,6	26,7	26,7	26,8	26,9	26,9	27,0	27,1	27,2	27,2
8	26,8	26,9	26,9	27,0	27,1	27,1	27,2	27,3	27,4	27,4
27,0	27,0	27,1	27,1	27,2	27,3	27,3	27,4	27,5	27,6	27,6
2	27,2	27,3	27,3	27,4	27,5	27,5	27,6	27,7	27,8	27,8
4	27,4	27,5	27,5	27,6	27,7	27,7	27,8	27,9	28,0	28,0
6	27,6	27,7	27,7	27,8	27,9	27,9	28,0	28,1	28,2	28,2
8	27,8	27,9	27,9	28,0	28,1	28,1	28,2	28,3	28,4	28,4
28,0	28,0	28,1	28,1	28,2	28,3	28,3	28,4	28,5	28,6	28,7
2	28,2	28,3	28,3	28,4	28,5	28,5	28,6	28,7	28,8	28,9
4	28,4	28,5	28,5	28,6	28,7	28,7	28,8	28,9	29,0	29,1
6	28,6	28,7	28,7	28,8	28,9	28,9	29,0	29,1	29,2	29,3
8	28,8	28,9	28,9	29,0	29,1	29,1	29,2	29,3	29,4	29,5
29,0	29,0	29,1	29,1	29,2	29,3	29,3	29,4	29,5	29,6	29,7
2	29,2	29,3	29,3	29,4	29,5	29,5	29,6	29,7	29,8	29,9
4	29,4	29,5	29,5	29,6	29,7	29,7	29,8	29,9	30,0	30,1
6	29,6	29,7	29,7	29,8	29,9	29,9	30,0	30,1	30,2	30,3
8	29,8	29,9	29,9	30,0	30,1	30,1	30,2	30,3	30,4	30,5
30,0	30,0	30,1	30,1	30,2	30,3	30,3	30,4	30,5	30,6	30,7
2	30,2	30,3	30,3	30,4	30,5	30,5	30,6	30,7	30,8	30,9
4	30,4	30,5	30,5	30,6	30,7	30,7	30,8	30,9	31,0	31,1
6	30,6	30,7	30,7	30,8	30,9	30,9	31,0	31,1	31,2	31,3
8	30,8	30,9	30,9	31,0	31,1	31,1	31,2	31,3	31,4	31,5
31,0	31,0	31,1	31,1	31,2	31,3	31,3	31,4	31,5	31,6	31,7
2	31,2	31,3	31,3	31,4	31,5	31,5	31,6	31,7	31,8	31,9
4	31,4	31,5	31,5	31,6	31,7	31,7	31,8	31,9	32,0	32,1
6	31,6	31,7	31,7	31,8	31,9	31,9	32,0	32,1	32,2	32,3
8	31,8	31,9	31,9	32,0	32,1	32,1	32,2	32,3	32,4	32,5
32,0	32,0	32,1	32,1	32,2	32,3	32,3	32,4	32,5	32,6	32,7
2	32,2	32,3	32,3	32,4	32,5	32,6	32,6	32,7	32,8	32,9
4	32,4	32,5	32,5	32,6	32,7	32,8	32,8	32,9	33,0	33,1
6	32,6	32,7	32,7	32,8	32,9	33,0	33,0	33,1	33,2	33,3
8	32,8	32,9	32,9	33,0	33,1	33,2	33,2	33,3	33,4	33,5
33,0	33,0	33,1	33,1	33,2	33,3	33,4	33,4	33,5	33,6	33,7
2	33,2	33,3	33,3	33,4	33,5	33,6	33,6	33,7	33,8	33,9
4	33,4	33,5	33,5	33,6	33,7	33,8	33,8	33,9	34,0	34,1
6	33,6	33,7	33,7	33,8	33,9	34,0	34,0	34,1	34,2	34,3
8	33,8	33,9	33,9	34,0	34,1	34,2	34,2	34,3	34,4	34,5
34,0	34,0	34,1	34,1	34,2	34,3	34,4	34,4	34,5	34,6	34,7
2	34,2	34,3	34,3	34,4	34,5	34,6	34,6	34,7	34,8	34,9
4	34,4	34,5	34,5	34,6	34,7	34,8	34,8	34,9	35,0	35,1
6	34,6	34,7	34,7	34,8	34,9	35,0	35,0	35,1	35,2	35,3
8	34,8	34,9	34,9	35,0	35,1	35,2	35,2	35,3	35,4	35,5

TABLE II (*Suite*)

TEMPÉRATURES DE 20 A 29°C

Degrés trouvés	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
	Degrés Brix vrais correspondant aux degrés trouvés et aux températures correspondantes observées ci-contre :									
35,0	35,0	35,1	35,1	35,2	35,3	35,4	35,4	35,5	35,6	35,7
2	35,2	35,3	35,3	35,4	35,5	35,6	35,6	35,7	35,8	35,9
4	35,4	35,5	35,5	35,6	35,7	35,8	35,8	35,9	36,0	36,1
6	35,6	35,7	35,7	35,8	35,9	36,0	36,0	36,1	36,2	36,3
8	35,8	35,9	35,9	36,0	36,1	36,2	36,2	36,3	36,4	36,5
36,0	36,0	36,1	36,1	36,2	36,3	36,4	36,4	36,5	36,6	36,7
2	36,2	36,3	36,3	36,4	36,5	36,6	36,6	36,7	36,8	36,9
4	36,4	36,5	36,5	36,6	36,7	36,8	36,8	36,9	37,0	37,1
6	36,6	36,7	36,7	36,8	36,9	37,0	37,0	37,1	37,2	37,3
8	36,8	36,9	36,9	37,0	37,1	37,2	37,2	37,3	37,4	37,5
37,0	37,0	37,1	37,1	37,2	37,3	37,4	37,4	37,5	37,6	37,7
2	37,2	37,3	37,3	37,4	37,5	37,6	37,6	37,7	37,8	37,9
4	37,4	37,5	37,5	37,6	37,7	37,8	37,8	37,9	38,0	38,1
6	37,6	37,7	37,7	37,8	37,9	38,0	38,0	38,1	38,2	38,3
8	37,8	37,9	37,9	38,0	38,1	38,2	38,2	38,3	38,4	38,5
38,0	38,0	38,1	38,1	38,2	38,3	38,4	38,5	38,5	38,6	38,7
2	38,2	38,3	38,3	38,4	38,5	38,6	38,7	38,7	38,8	38,9
4	38,4	38,5	38,5	38,6	38,7	38,8	38,9	38,9	39,0	39,1
6	38,6	38,7	38,7	38,8	38,9	39,0	39,1	39,1	39,2	39,3
8	38,8	38,9	38,9	39,0	39,1	39,2	39,3	39,3	39,4	39,5
39,0	39,0	39,1	39,1	39,2	39,3	39,4	39,5	39,5	39,6	39,7
2	39,2	39,3	39,3	39,4	39,5	39,6	39,7	39,7	39,8	39,9
4	39,4	39,5	39,5	39,6	39,7	39,8	39,9	39,9	40,0	40,1
6	39,6	39,7	39,7	39,8	39,9	40,0	40,1	40,1	40,2	40,3
8	39,8	39,9	39,9	40,0	40,1	40,2	40,3	40,3	40,4	40,5
40,0	40,0	40,1	40,1	40,2	40,3	40,4	40,5	40,5	40,6	40,7
2	40,2	40,3	40,3	40,4	40,5	40,6	40,7	40,7	40,8	40,9
4	40,4	40,5	40,5	40,6	40,7	40,8	40,9	40,9	41,0	41,1
6	40,6	40,7	40,7	40,8	40,9	41,0	41,1	41,1	41,2	41,3
8	40,8	40,9	40,9	41,0	41,1	41,2	41,3	41,3	41,4	41,5
41,0	41,0	41,1	41,1	41,2	41,3	41,4	41,5	41,5	41,6	41,7
2	41,2	41,3	41,3	41,4	41,5	41,6	41,7	41,7	41,8	41,9
4	41,4	41,5	41,5	41,6	41,7	41,8	41,9	41,9	42,0	42,1
6	41,6	41,7	41,7	41,8	41,9	42,0	42,1	42,1	42,2	42,3
8	41,8	41,9	41,9	42,0	42,1	42,2	42,3	42,3	42,4	42,5
42,0	42,0	42,1	42,1	42,2	42,3	42,4	42,5	42,5	42,6	42,7
2	42,2	42,3	42,3	42,4	42,5	42,6	42,7	42,7	42,8	42,9
4	42,4	42,5	42,5	42,6	42,7	42,8	42,9	42,9	43,0	43,1
6	42,6	42,7	42,7	42,8	42,9	43,0	43,1	43,1	43,2	43,3
8	42,8	42,9	42,9	43,0	43,1	43,2	43,3	41,3	43,4	43,5
43,0	43,0	43,1	43,1	43,2	43,3	43,4	43,5	43,5	43,6	43,7
2	43,2	43,3	43,3	43,4	43,5	43,6	43,7	43,7	43,8	43,9
4	43,4	43,5	43,5	43,6	43,7	43,8	43,9	43,9	44,0	44,1
6	43,6	43,7	43,7	43,8	43,9	44,0	44,1	44,1	44,2	44,3
8	43,8	43,9	43,9	44,0	44,1	44,2	44,3	44,3	44,4	44,5
44,0	44,0	44,1	44,1	44,2	44,3	44,4	44,5	44,5	44,6	44,7
2	44,2	44,3	44,3	44,4	44,5	44,6	44,7	44,7	44,8	44,9
4	44,4	44,5	44,5	44,6	44,7	44,8	41,9	44,9	45,0	45,1

TABLE II (*Suite*)

TEMPÉRATURES DE 20 A 29°C

Degrés trouvés	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
	Degrés Brix vrais correspondant aux degrés trouvés et aux températures correspondantes observées ci-contre :									
6	44,6	44,7	44,7	44,8	44,9	45,0	45,1	45,1	45,2	45,3
8	44,8	44,9	44,9	45,0	45,1	45,2	45,3	45,3	45,4	45,5
45,0	45,0	45,1	45,1	45,2	45,3	45,4	45,5	45,5	45,6	45,7
2	45,2	45,3	45,3	45,4	45,5	45,6	45,7	45,7	45,8	45,9
4	45,4	45,5	45,5	45,6	45,7	45,8	45,9	45,9	46,0	46,1
6	45,6	45,7	45,7	45,8	45,9	46,0	46,1	46,1	46,2	46,3
8	45,8	45,9	45,9	46,0	46,1	46,2	46,3	46,3	46,4	46,5
46,0	46,0	46,1	46,1	46,2	46,3	46,4	46,5	46,5	46,6	46,7
2	46,2	46,3	46,3	46,4	46,5	46,6	46,7	46,7	46,8	46,9
4	46,4	46,5	46,5	46,6	46,7	46,8	46,9	46,9	47,0	47,1
6	46,6	46,7	46,7	46,8	46,9	47,0	47,1	47,1	47,2	47,3
8	46,8	46,9	46,9	47,0	47,1	47,2	47,3	47,3	47,4	47,5
47,0	47,0	47,1	47,1	47,2	47,3	47,4	47,5	47,5	47,6	47,7
2	47,2	47,3	47,3	47,4	47,5	47,6	47,7	47,7	47,8	47,9
4	47,4	47,5	47,5	47,6	47,7	47,8	47,9	47,9	48,0	48,1
6	47,6	47,7	47,7	47,8	47,9	48,0	48,1	48,1	48,2	48,3
8	47,8	47,9	47,9	48,0	48,1	48,2	48,3	48,3	48,4	48,5
48,0	48,0	48,1	48,1	48,2	48,3	48,4	48,5	48,5	48,6	48,7
2	48,2	48,3	48,3	48,4	48,5	48,6	48,7	48,7	48,8	48,9
4	48,4	48,5	48,5	48,6	48,7	48,8	48,9	48,9	49,0	49,1
6	48,6	48,7	48,7	48,8	48,9	49,0	49,1	49,1	49,2	49,3
8	48,8	48,9	48,9	49,0	49,1	49,2	49,3	49,3	49,4	49,5
49,0	49,0	49,1	49,1	49,2	49,3	49,4	49,5	49,5	49,6	49,7
2	49,2	49,3	49,3	49,4	49,5	49,6	49,7	49,7	49,8	49,9
4	49,4	49,5	49,5	49,6	49,7	49,8	49,9	49,9	50,0	50,1
6	49,6	49,7	49,7	49,8	49,9	50,0	50,1	50,1	50,2	50,3
8	49,8	49,9	49,9	50,0	50,1	50,2	50,3	50,3	50,4	50,5
50,0	50,0	50,1	50,2	50,2	50,3	50,4	50,5	50,5	50,6	50,7

TABLE III

Comparaison des degrés Brix et des degrés Baumé

Degrés Brix	Degrés Baumé	Degrés Brix	Degrés Baumé	Degrés Brix	Degrés Baumé
1	0,56	35	19,23	68	36,41
2	1,11	36	19,77	69	36,91
3	1,67	37	20,30	70	37,40
4	2,23	38	20,84	71	37,90
5	2,78	39	21,37	72	38,39
6	3,34	40	21,91	73	38,89
7	3,89	41	22,44	74	39,38
8	4,45	42	22,97	75	39,87
9	5,00	43	23,50	76	40,36
10	5,56	44	24,03	77	40,84
11	6,11	45	24,56	78	41,33
12	6,66	46	25,09	79	41,81
13	7,22	47	25,62	80	42,29
14	7,77	48	26,14	81	42,78
15	8,32	49	26,67	82	43,25
16	8,87	50	27,19	83	43,73
17	9,42	51	27,71	84	44,21
18	9,97	52	28,24	85	44,68
19	10,52	53	28,75	86	45,15
20	11,07	54	29,27	87	45,62
21	11,62	55	29,79	88	46,09
22	12,17	56	30,31	89	46,56
23	12,72	57	30,82	90	47,02
24	13,26	58	31,34	91	47,48
25	13,81	59	31,85	92	47,95
26	14,35	60	32,36	93	48,40
27	14,90	61	32,87	94	48,86
28	15,44	62	33,38	95	49,32
29	15,99	63	33,89	96	49,77
30	16,53	64	34,40	97	50,22
31	17,07	65	34,90	98	50,67
32	17,61	66	35,40	99	51,12
33	18,15	67	35,90	100	51,56
34	18,69				

[Parmi les instruments les plus employés en France nous citerons :

Le densimètre RÉGIE donnant la densité à 15° par rapport à l'eau prise à 4°.

Le saccharomètre BRIX-DUPONT donnant à 15° le poids de sucre o/o gr. de solution.

Le saccharomètre VIVIEN donnant à cette même température le poids de sucre o/o cm^3 de liquide.

M. E. SAILLARD a calculé de nouvelles tables adaptées à l'aréométrie française d'après les tables dressées par la Commission des poids et mesures d'Allemagne (voir p. 245).

On trouvera également plus loin (p. 247) la table des corrections à effectuer dans le cas fréquent ou on détermine la densité à une température différente de 15°.

Les densimètres ordinaires ne sont pas suffisamment sensibles pour le calcul des puretés et pour un contrôle rigoureux il est nécessaire de se servir d'instruments beaucoup plus sensibles.

Généralement les saccharomètres BRIX (en poids) ne sont divisés qu'en dixièmes de degré brix.

D'autres instruments sont divisés en cinquantièmes de degré par 3° ou 5° BRIX sur une même tige.

Il en est de même pour les saccharomètres en volume.

On passe facilement de l'un à l'autre par la formule :

$$\frac{\text{Brix poids}}{\text{Brix volume}} = \frac{1}{\text{densité}}.$$

Quelle que soit la nature de ces instruments il faut les vérifier sur plusieurs points de l'échelle avec des solutions de sucre pur[1].

[1] Voir CH. FRIBOURG, *L'analyse chimique en sucreries et raffineries de cannes et betteraves*, p. 206. Dunod et Pinat, Paris.

TABLE IV

Nouvelles tables adaptées à l'aréométrie française

Par M. Emile SAILLARD

(D'après les tables dressées par la Commission impériale des poids et mesures en Allemagne)

Poids spécifique à 15° C	Sucre 0/0 c. c. de solution en gr.	Sucre 0/0 gr. de solution en gr.	Poids spécifique à 15° C	Sucre 0/0 c. c. de solution en gr.	Sucre 0/0 gr de solution en gr.	Poids spécifique à 15° C	Sucre 0/0 c. c. de solution en gr.	Sucre 0/0 gr. de solution en gr.
0.99.913	0	0	1.02.00	5.40	5.3	4.13	10.93	10.6
0.99.952	0.09995	0.1	2.04	5.51	5.4	4.17	11.04	10.7
0.99.990	0.19998	0.2	2.08	5.61	5.5	4.21	11.15	10.8
1.00.029	0.3001	0.3	2.12	5.72	5.6	4.25	11.26	10.9
0.068	0.4002	0.4	2.16	5.82	5.7	4.30	11.37	11.0
0.107	0.5005	0.5	2.20	5.93	5.8	4.34	11.47	11.1
0.146	0.6008	0.6	2.24	6.03	5.9	4.38	11.58	11.2
0.185	0.7013	0.7	2.28	6.14	6.0	4.42	11.69	11.3
0.224	0.8018	0.8	2.32	6.24	6.1	4.47	11.80	11.4
0.263	0.9023	0.9	2.36	6.35	6.2	4.51	11.91	11.5
0.302	1.0030	1.0	2.41	6.45	6.3	4.55	12.02	11.6
0.341	1.1037	1.1	2.45	6.55	6.4	4.59	12.13	11.7
0.380	1.2045	1.2	2.49	6.66	6.5	4.63	12.24	11.8
0.419	1.3054	1.3	2.53	6.76	6.6	4.68	12.35	11.9
0.458	1.4064	1.4	2.57	6.87	6.7	4.72	12.46	12.0
0.497	1.5074	1.5	2.61	6.97	6.8	4.76	12.57	12.1
0.536	1.6085	1.6	2.65	7.08	6.9	4.80	12.68	12.2
0.576	1.7098	1.7	2.69	7.19	7.0	4.84	12.79	12.3
0.615	1.8110	1.8	2.73	7.29	7.1	4.89	12.90	12.4
0.654	1.9126	1.9	2.77	7.40	7.2	4.93	13.01	12.5
0.693	2.0138	2.0	2.81	7.50	7.3	4.97	13.12	
0.732	2.1153	2.1	2.85	7.61	7.4			
0.772	2.2169	2.2	2.89	7.72	7.5	1.05.01	13.23	12.6
0.811	2.3186	2.3	2.93	7.82	7.6	5.05	13.34	12.7
0.851	2.4204	2.4	2.97	7.93	7.7	5.10	13.45	12.8
0.890	2.5222	2.5				5.14	13.56	12.9
0.929	2.6241	2.6	1.03.02	8.03	7.8	5.18	13.67	13.0
0.969	2.7261	2.7	3.06	8.14	7.9	5.23	13.78	13.1
			3.10	8.25	8.0	5.27	13.89	13.2
1.01.008	2.8282	2.8	3.14	8.35	8.1	5.31	14.00	13.3
1.048	2.9303	2.9	3.18	8.46	8.2	5.35	14.11	13.4
1.087	3.0326	3.0	3.22	8.57	8.3	5.40	14.23	13.5
1.127	3.1349	3.1	3.26	8.67	8.4	5.44	14.34	13.6
1.167	3.2373	3.2	3.30	8.78	8.5	5.48	14.45	13.7
1.206	3.3398	3.3	3.34	8.89	8.6	5.52	14.56	13.8
1.246	3.4423	3.4	3.38	8.99	8.7	5.57	14.67	13.9
1.285	3.5450	3 5	3.43	9.10	8 8	5.61	14.78	14.0
1.325	3 6477	3.6	3.47	9.21	8 9	5.65	14.90	14.1
1.36	3.75	3.7	3.51	9.31	9.0	5.69	15.01	14.2
1.40	3.85	3.8	3.55	9.42	9.1	5.74	15.12	14.3
1.44	3.95	3.9	3.59	9.53	9.2	5.78	15.23	14.4
1.48	4.06	4.0	3.63	9.64	9.3	5.82	15.34	14.5
1.52	4.16	4.1	3.67	9.74	9.4	5.87	15.45	14.6
1.56	4.26	4.2	3.72	9.85	9.5	5.91	15.57	14.7
1.60	4.37	4.3	3.76	9.96	9.6	5.95	15.68	14.8
1.64	4.47	4.4	3.80	10.07	9.7	5.99	15.79	14.9
1.68	4.57	4.5	3.84	10.17	9.8			
1.72	4.68	4.6	3.88	10.28	9.9	1.06.04	15.90	15.0
1.76	4.78	4.7	3.92	10.39	10.0	6.08	16.02	15.1
1.80	4.88	4.8	3.96	10.50	10.1	6.12	16.13	15.2
1.84	4.99	4.9			10.2	6.17	16.24	15.3
1.88	5.09	5.0	1.04.01	10.61	10.3	6.21	16.35	15.4
1.92	5.20	5.1	4.05	10.72	10.4	6.25	16.47	15.5
1.96	5.30	5.2	4.09	10.82	10.5	6.30	16.58	15.6

Poids spécifiques et extraits des solutions sucrées (*suite*)

Poids spécifique à 15° C	Sucre 0/0 c. c. de solution en gr.	Sucre 0/0 gr de solution en gr.	Poids spécifique à 15° C	Sucre 0/0 c. c. de solution en gr.	Sucre 0/0 gr. de solution en gr.	Poids spécifique à 15 C°	Sucre 0/0 c. c. de solution en gr.	Sucre 0/0 gr. de solution en gr.
6.34	16.69	15.7	8.32	21.88	20.2	10.36	27.26	24.7
6.38	16.81	15.8	8.37	22.00	20.3	10.41	27.38	24.8
6.43	16.92	15.9	8.41	22.11	20.4	10.46	27.50	24.9
6.47	17.03	16.0	8.45	22.23	20.5	10.50	27.62	25.0
6.51	17.15	16.1	8.50	22.35	20.6	10.55	27.75	25.1
6.56	17.26	16.2	8.55	22.47	20.7	10.60	27.87	25.2
6.60	17.37	16.3	8.59	22.58	20.8	10.64	27.99	25.3
6.64	17.49	16.4	8.64	22.70	20.9	10.69	28.11	25.4
6.69	17.60	16.5	8.68	22.82	21.0	10.73	28.23	25.5
6.73	17.72	16.6	8.72	22.94	21.1	10.78	28.36	25.6
6.77	17.83	16.7	8.77	23.06	21.2	10.83	28.48	25.7
6.82	17.94	16.8	8.81	23.18	21.3	10.87	28.60	25.8
6.86	18.06	16.9	8.86	23.29	21.4	10.92	28.73	25.9
6.91	18.17	17.0	8.91	23.41	21.5	10.97	28.85	26.0
6.95	18.28	17.1	8.95	23.53	21.6			
6.99	18.40	17.2	8.99	23.65	21.7	1.11.01	28.97	26.1
						11.06	29.10	26.2
1.07.04	18.52	17.3	1.09.04	23.77	21.8	11.11	29.22	26.3
7.08	18.63	17.4	9.09	23.89	21.9	11.15	29.34	26.4
7.12	18.74	17.5	9.13	24.01	22.0	11.20	29.47	26.5
7.17	18.86	17.6	9.18	24.12	22.1	11.25	29.59	26.6
7.21	18.97	17.7	9.22	24.24	22.2	11.30	29.71	26.7
7.26	19.09	17.8	9.27	24.36	22.3	11.34	29.84	26.8
7.30	19.21	17.9	9.31	24.48	22.4	11.39	29.96	26.9
7.35	19.32	18.0	9.36	24.60	22.5	11.44	30.09	27.0
7.39	19.43	18.1	9.40	24.72	22.6	11.48	30.21	27.1
7.43	19.55	18.2	9.45	24.84	22.7	11.53	30.33	27.2
7.48	19.67	18.3	9.49	24.96	22.8	11.58	30.46	27.3
7.52	19.78	18.4	9.54	25.08	22.9	11.62	30.58	27.4
7.56	19.90	18.5	9.59	25.20	23.0	11.67	30.71	27.5
7.61	20.01	18.6	9.63	25.32	23.1	11.72	30.83	27.6
7.65	20.13	18.7	9.68	25.44	23.2	11.77	30.96	27.7
7.69	20.25	18.8	9.72	25.56	23.3	11.81	31.08	27.8
7.74	20.36	18.9	9.77	25.68	23.4	11.86	31.21	27.9
7.79	20.48	19.0	9.81	25.80	23.5	11.91	31.33	28.0
7.83	20.59	19.1	9.86	25.92	23.6	11.95	31.46	28.1
7.87	20.71	19.2	9.90	26.04	23.7			
7.92	20.83	19.3	9.95	26.17	23.8			
7.96	20.94	19.4				1.12.00	31.58	28.2
			1.10.00	26.29	23.9	12.05	31.71	28.3
1.08.01	21.06	19.5	10.04	26.41	24.0	12.10	31.83	28.4
8.05	21.18	19.6	10.09	26.53	24.1	12.14	31.96	28.5
8.10	21.29	19.7	10.13	26.65	24.2	12.19	32.08	28.6
8.14	21.41	19.8	10.18	26.77	24.3	12.24	32.21	28.7
8.19	21.53	19.9	10.23	26.89	24.4	12.29	32.34	28.8
8.23	21.65	20.0	10.27	27.01	24.5	12.33	32.46	28.9
8.28	21.76	20.1	10.32	27.14	24.6	12.38	32.59	29.0

OBSERVATIONS. — a) Les Poids spécifiques qui figurent dans le tableau ci-dessus représentent les Poids spécifiques réels à 15° C., c'est-à-dire qu'ils sont rapportés à l'eau pure prise à 4° C. et sous le vide.

b) En conformité du décret du 3 août 1889, la graduation des densimètres français indique le poids spécifique des liquides à la température de 15° C. Si la lecture est faite à 15° C., il suffit donc de chercher leurs poids spécifique dans la table ci-dessus, et on trouve en regard l'extrait apparent (s'il s'agit d'un jus de fabrique) ou le sucre (s'il s'agit d'une solution sucrée pure) contenu dans 100 gr. ou 100 c. c. du jus ou de la solution.

Si la température du liquide, au moment de la lecture, n'est pas 15° C., il faut corriger le poids spécifique lu en s'aidant de la table V, qui est la table allemande simplifiée. Inutile de rappeler comment la Densité-Régie se déduit de la densité réelle. Au poids spécifique réel : 1.0823, par exemple, correspond le Poids Spécifique-Régie 8.23).

c) Les balances de Mohr, de Westphall, de Reimann sont généralement construites de telle façon que, mises en place, le fleau prend la position horizontale quand le flotteur plonge dans de l'eau pure à 15° C. Elles donnent donc la densité par rapport à l'eau à 15° C. Pour pouvoir utiliser la table ci-dessus, il faut, au préalable, multiplier le résultat que ces balances donnent par le poids spécifique réel de l'eau à 15° C., c'est-à-dire par 0.99913.

TABLE V

Table des corrections de température prescrite par le décret du 28 juillet 1897

A RETRANCHER AU POIDS SPÉCIFIQUE-RÉGIE LU					POIDS SPÉCIFIQUE-RÉGIE LU	A AJOUTER AU POIDS SPÉCIFIQUE RÉGIE-LU									
10°	11°	12°	13°	14°		16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°
0.06	0.05	0.040	0.028	0.015	au-dessous de 0	0.016	0.032	0.051	0.07	0.09	0.11	0.13	0.15	0.18	0.20
0.06	0.05	0.042	0.029	0.015	entre 0 et 1	0.016	0.034	0.053	0.07	0.09	0.11	0.13	0.16	0.18	0.21
0.07	0.06	0.046	0.032	0.017	— 1 et 2	0.018	0.036	0.056	0.07	0.10	0.12	0.14	0.17	0.19	0.22
0.08	0.06	0.051	0.034	0.018	— 2 et 3	0.019	0.038	0.059	0.08	0.10	0.12	0.15	0.17	0.20	0.23
0.09	0.07	0.055	0.038	0.020	— 3 et 4	0.021	0.041	0.063	0.08	0.11	0.13	0.16	0.18	0.21	0.24
0.09	0.07	0.059	0.040	0.021	— 4 et 5	0.022	0.044	0.067	0.09	0.11	0.14	0.17	0.19	0.22	0.25
0.10	0.08	0.062	0.042	0.022	— 5 et 6	0.023	0.046	0.070	0.09	0.12	0.15	0.18	0.20	0.23	0.26
0.11	0.09	0.066	0.045	0.023	— 6 et 7	0.024	0.049	0.074	0.10	0.13	0.15	0.18	0.21	0.24	0.27
0 11	0.09	0.070	0.047	0.024	— 7 et 8	0.025	0.051	0.078	0.10	0.13	0.16	0.19	0.22	0.25	0.29
0.12	0.10	0.074	0.050	0.025	— 8 et 9	0.026	0.054	0.082	0.11	0.14	0.17	0.20	0.23	0.26	0.30
0.12	0.10	0.078	0.052	0.026	— 9 et 10	0.027	0.056	0.085	0.11	0.14	0.17	0.21	0.24	0.27	0.31
0.13	0.11	0.083	0.055	0.028	— 10 et 11	0.029	0.059	0.090	0.12	0.15	0.18	0.22	0.25	0.28	0.32
0.14	0.11	0.087	0.058	0.030	— 11 et 12	0.031	0.061	0.094	0.13	0.16	0.19	0.22	0.26	0.30	0.33

III. **Méthode d'inversion.** — Par l'inversion le saccharose se dédouble en dextrose et lévulose avec fixation d'une molécule d'eau ; ce mélange de dextrose et de lévulose porte le nom de sucre inverti.

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^6H^{12}O^6$$

dextrose lévulose.

Au point de vue chimique le sucre inverti présente toutes les propriétés de ses deux constituants, notamment celle de réduire la solution alcaline de cuivre.

Au point de vue optique la rotation gauche très élevée du lévulose ne compense pas seulement la rotation droite beaucoup plus faible du dextrose mais elle domine dans les conditions habituelles et le mélange est lévogyre. La valeur de la rotation n'est pas constante (cela est dû au lévulose) ; elle augmente avec la concentration et diminue avec la température. La présence d'alcool ou d'acétate de plomb fait varier considérablement le pouvoir rotatoire des solutions aqueuses du sucre inverti. Il faudra donc éviter l'addition de ces deux substances dans les solutions que l'on aura à examiner.

Pour doser le sucre inverti on utilisera, suivant les circonstances, son pouvoir rotatoire ou son action réductrice sur la liqueur alcaline de cuivre, et il est facile de comprendre que l'on peut doser le saccharose par ces deux méthodes en le soumettant d'abord à l'inversion et en déduisant des résultats trouvés optiquement ou chimiquement le sucre non inverti d'après la formule de la décomposition. Par suite, suivant le choix du procédé, on distingue :

A. La méthode d'inversion pour doser le saccharose optiquement.

B. La méthode d'inversion pour doser le saccharose par voie chimique.

Dans les deux méthodes l'inversion est effectuée de la même manière en suivant exactement les prescriptions suivantes : [1]

On pèse une quantité de substance égale au demi-poids normal (soit 13 gr.) et on l'introduit dans une fiole jaugée de 100 cm³ avec 75 cm³ d'eau préparés dans une petite éprouvette graduée. On agite soigneusement jusqu'à dissolution complète, puis à l'aide d'une pipette on ajoute 5 cm³ d'acide chlorhydrique de densité 1,188, on agite et on chauffe en plaçant dans un bain-marie à 70° jusqu'à ce qu'un thermomètre placé dans le ballon jaugé indique 67° à 70° C. On maintiendra encore à cette température pendant 5 minutes en agitant fréquemment. Comme le chauffage à 67°-70° nécessite environ de 2 minutes et demie à 5 minutes, l'inversion durera au total de 7 minutes et demie à 10 minutes. On emploie un bain-marie à double fond ; le ballon immergé jusqu'au col est fixé au moyen de l'ouverture circulaire du couvercle.

Au bout de 10 minutes le liquide inverti est refroidi rapidement à + 20°

[1] Herzfeld, *Zeitschrift*, 1888, p. 699, et méthode de dosage du sucre de la loi douanière allemande du 27 mai 1896, chap. B.

en le plongeant dans l'eau froide, on enlève le thermomètre en le rinçant soigneusement, on remplit le ballon jusqu'au trait 100 avec de l'eau distillée, on mélange et on filtre. On ne doit pas clarifier au sous-acétate de plomb, car, ainsi qu'on l'a dit, ce corps influe considérablement sur le pouvoir rotatoire du sucre inverti, et peut en précipiter une quantité plus ou moins grande ; s'il est nécessaire on décolore la solution avec du noir animal purifié.

La solution de sucre ainsi obtenue sert pour l'une ou l'autre des deux méthodes indiquées.

A. — **Méthode d'inversion pour doser optiquement le saccharose.** — Cette méthode indiquée d'abord par Clerget[1] sert principalement pour l'analyse de matières sucrées qui, à côté du saccharose, contiennent encore d'autres corps actifs dont le pouvoir rotatoire augmente ou diminue celui du sucre. On compte parmi ces matières sucrées les mélanges de saccharose et de dextrose (sucre d'amidon), de saccharose et de grandes quantités de sucre inverti, ou encore des produits contenant du raffinose fortement dextrogyre tels que ceux provenant du traitement des mélasses en vue de l'extraction du sucre. Le procédé n'est d'ailleurs applicable que si, à côté du saccharose, il n'existe qu'un seul autre corps actif.

[La présente observation est exacte lorsqu'il y a par exemple du raffinose à côté du saccharose, raffinose qui est lui-même modifié par l'action de l'acide chlorhydrique ; au moyen d'une formule spéciale donnée plus loin on peut d'ailleurs calculer à la fois le saccharose et le raffinose.

Mais à côté du saccharose il peut y avoir diverses substances dextrogyres ou lévogyres sans qu'elles puissent gêner le dosage du saccharose par inversion si toutefois ces matières ne sont pas modifiées par l'action de l'acide chlorhydrique dans les conditions de l'inversion.

(Exemple : mélange de saccharose, dextrose, lévulose, dextrine, pectiques)].

a) *Dosage du saccharose en présence de dextrose ou de quantités notables de sucre inverti.* — On détermine tout d'abord suivant le procédé ordinaire le pouvoir rotatoire de la substance puis celui du liquide inverti, l'inversion ayant été faite en suivant les prescriptions indiquées plus haut. Ces deux déterminations sont effectuées à + 20°C. et la dernière dans un tube à circulation d'eau. On obtient dans ce cas une rotation à gauche dont la valeur sera doublée lors du calcul, car pour l'inversion on n'a dissous que la quantité demi-normale de substance pour faire 100 cm³ de solution. D'après les résultats obtenus et en se servant des formules de Clerget on peut calculer la teneur en saccharose car l'inversion ne modifie en rien les propriétés optiques du dextrose ou du sucre inverti primitivement contenu dans la substance.

Une solution de saccharose pur (à 26 gr. o o/o cm³ de solution) déter-

[1] Ensuite par Tuchschmid, Reichhardt et Bittmann, Zulkowski, Meissl et Herzfeld (*Zeitschrift des Vereins der deutschen Zukerindustrie* 1882, p. 764 et 1890, p. 165. — *Oesterreich-Ungar Zeitschrift fur Zuckerindustrie* 1883, pp. 466 et 475).

minant dans le tube de 200 mm. du polarimètre à échelle de Ventzke une rotation de + 100°, donne après inversion complète et à 0°C. — 42°66, soit une diminution totale de 142°66 [1]. Or à une température plus élevée on trouve que la rotation diminue de 0°5 par degré centigrade. Si l'on polarisait à + 20°C. (température par laquelle l'appareil et les vases sont réglés) au lieu de 0°C., la rotation diminuerait de $0{,}5 \times 20 = 10°$ et serait de — 32°66 d'où une diminution totale de 132°66. En se basant sur ce nombre et en effectuant la polarisation à + 20°C. avant et après inversion on aura la formule de Clerget suivante :

$$Z = \frac{100 \times S}{132,66} = 0{,}7538 \times S,$$

dans laquelle Z représente la teneur réelle cherchée en saccharose de la solution primitive et S la diminution totale du pouvoir rotatoire.

[Si on ne peut employer la température de 20° la formule à appliquer est la suivante :

$$Z = 100 \left(\frac{A + A'}{142{,}6 - \frac{T}{2}} \right)$$

dans laquelle A et A′ sont les polarisateurs avant et après inversion (sans tenir compte des signes) et T la température à laquelle on examine le liquide inverti. Dans tous les cas on doit faire attention à ce que la température de polarisation du liquide soit la même avant et après inversion [2].

Voici d'après Herzfeld les différentes constantes auxquelles on arrive quand on pratique l'inversion allemande sur des solutions sucrées pures de concentration différente.

Sucre o/o cm³	Constantes
2 o/o	141,9
5 o/o	142,12
10 o/o	142,46
13 o/o	142,66 (constante allemande)
16 o/o	142,86
17 o/o	142,96]

b) *Dosage du saccharose en présence du raffinose.* — On opère exactement comme en a) mais le calcul est différent car l'inversion diminue aussi notablement la déviation à droite donnée par le raffinose. Une solution de 26 gr. 0 de raffinose anhydre pour 100 cm³ de solution donne au tube de 200 mm. à + 20°C. et avec les appareils allemands une rotation de + 185°2 ; après inversion cette rotation n'est plus que de 94°9 dans les mêmes conditions.

[1] *Zeitschrift des Vereins der deutschen Zuckerindustrie*, 1888, pp. 699 et 742.
[2] En France on prend 144 comme constante.

HERZFELD en a calculé la formule suivante dite formule du raffinose[1].

$$Z = \frac{0,5124 \times (P-J)}{0,839}$$

dans laquelle Z représente la teneur cherchée en saccharose, P la polarisation avant inversion, J la polarisation doublée (par suite de l'emploi d'un poids demi-normal) de la solution invertie.

B. **Méthode d'inversion pour doser le saccharose par voie chimique.** — Dans cette méthode, indiquée d'abord par TROMMER puis étudiée plus tard surtout par FEHLING, on emploie un liquide bleu foncé très alcalin obtenu en mélangeant de la lessive de potasse ou de soude avec des solutions aqueuses de sulfate de cuivre et de tartrate double de sodium et de potassium (sel de seignette)[2]. Sous l'action du sucre inverti l'oxyde de cuivre contenu dans le liquide subit une réduction lente à la température ordinaire et immédiate à chaud. Il en résulte un précipité rouge insoluble d'oxydule de cuivre et en même temps une décoloration partielle ou totale de la liqueur.

Le pouvoir réducteur du sucre inverti vis-à-vis de la liqueur alcaline de cuivre n'est pas constant, mais toutes circonstances égales d'ailleurs, il croît d'une façon continue avec la quantité de solution de cuivre en excès.

La composition de la liqueur de cuivre, la durée de l'expérience et le mode de chauffage influent également sur la réduction, de sorte que pour obtenir des résultats certains il est nécessaire de suivre très soigneusement les prescriptions indiquées pour ce dosage.

Dans les conditions ordinaires on n'emploiera le dosage du saccharose par voie chimique que lorsqu'il s'agira d'un produit contenant plus de 2 o/o de sucre inverti. Dans ce cas on déterminera d'abord la quantité de sucre inverti puis la teneur totale en sucre dans la solution invertie suivant les prescriptions indiquées page 248.

On calculera les deux résultats en saccharose[3], on retranchera le premier du second et on obtiendra comme différence la teneur en saccharose du produit analysé.

On effectue le dosage d'après les prescriptions suivantes que l'on emploie en général pour le dosage du sucre inverti (méthode HERZFELD).

[1] *Zeitschrift des Vereins der deutschen Zuckerindustrie*, 1890, p. 195.

[2] La liqueur de FEHLING toute préparée s'altérant facilement, on prépare deux solutions séparées qu'on mélange en parties égales au moment de l'emploi.

Solution F I : dissoudre 34 gr. 63 de sulfate de cuivre pur cristallisé dans 500 cm^3. d'eau.

Solution F II : dissoudre 173 gr. de sel de seignette dans 400 cm^3, ajouter à la solution 50 gr. de soude caustique et après refroidissement compléter à 500 cm^3 avec de l'eau.

[3] Comme 95 parties (en poids) de saccharose donnent après inversion 100 parties de sucre inverti (il y a fixation d'une molécule d'eau) on obtiendra la teneur en saccharose en multipliant la quantité de sucre inverti par 0 95 ou en la diminuant du vingtième.

a) *Méthode d inversion pondérale.* — On inverti 13 gr. o de substance comme il a été décrit page 248, on amène à 100 cm^3, on filtre, on, prélève 50 cm^3 du filtrat qu'on étend à 100 cm^3. Dans un gobelet de verre de 250 cm^3, on introduit 25 cm^3 de ce liquide (correspondant à o gr. 1625 de substance). On ajoute, pour neutraliser l'acide encore contenu, 25 cm^3 d'une solution diluée de carbonate de soude [1], puis 50 cm^3 de liqueur de Fehling fraîchement préparée et on chauffe immédiatement et aussi rapidement que possible à l'ébullition. On effectue ce chauffage sur un carton d'amiante présentant une couverture circulaire de 6 cm.5 de diamètre et reposant sur une toile métallique ; on choisira le brûleur de façon à ce que l'ébullition

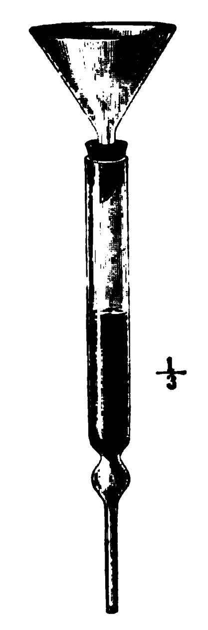




Fig. 125. — Filtre à amiante de Soxhlet.



Fig. 126. — Support pour la pesée du filtre.

se produise au bout de trois minutes et demie à quatre minutes au maximum. On diminue alors la flamme et on maintient l'ébullition pendant deux minutes exactement, on enlève le brûleur et afin de refroidir on ajoute 100 cm^3 d'eau distillée froide préalablement bouillie. L'oxydule de cuivre précipité est filtré immédiatement, très bien lavé et après dessiccation réduit à l'état métallique. L'opération se termine par la pesée de ce cuivre.

La filtration s'effectue soit à l'aide d'un filtre à amiante de Soxhlet, soit sur un bon filtre en papier si l'on n'a pas de trompe aspirante à sa disposition.

[1] 1 gr. 7 de carbonate de soude anhydre dissous dans 1.000 cm^3 d'eau.

La figure 125 représente le filtre d'amiante. Il est construit en verre difficilement fusible et porte comme on peut le voir un petit cône de platine percé de trous très fins sur lequel repose un tampon de longues filures d'amiante. Par un lavage soigné du filtre ainsi préparé on élimine les petites fibres folles, on sèche complètement et on détermine le poids du filtre en se servant du support en ruolz indiqué par la figure 126 et que l'on suspend au crochet d'un des plateaux de la balance.

A l'aide d'un aspirateur (la trompe Kœrting adaptée sur une conduite



Fig. 127. — Trompe Kœrting.

d'eau marche très bien, fig. 127) on filtre le liquide encore bleu foncé, on lave complètement le résidu d'oxydule restant sur l'amiante avec de l'eau chaude, on élimine l'eau par un peu d'alcool et d'éther et on sèche le filtre à l'étuve jusqu'à évaporation de ce dernier. On effectue aussitôt la réduction de l'oxydule en cuivre métallique en se servant de l'appareil représenté par la figure 128.

A est un générateur d'hydrogène rempli de grenaille de zinc et d'acide sulfurique dilué ; B un flacon laveur à eau ; C une éprouvette desséchante à chlorure de calcium ; D le filtre d'amiante contenant l'oxydule de cuivre. Pendant le passage de l'hydrogène on chauffe l'oxydule au rouge som-

bre ; la réduction est terminée lorsqu'on ne voit plus de buée dans le tube D et qu'on peut allumer l'hydrogène en E sans qu'il s'éteigne.

On éteint alors la flamme, on laisse refroidir dans le courant d'hydrogène et on pèse à nouveau [1].

Si au lieu de cette méthode on emploie la filtration habituelle sur papier, on lave l'oxydule rassemblé sur le filtre avec de l'eau jusqu'à la disparition de la réaction alcaline, on plie le filtre encore humide avec le précipité et on l'incinère sans dessiccation préalable jusqu'à la destruction complète du papier et des matières organiques précipitées avec l'oxydule. On peut se servir d'une capsule plate en platine (fig. 129) et du mouffle en platine servant à l'incinération du sucre.

Pour la réduction de l'oxyde formé pendant l'incinération on se sert du creuset de Rose modifié dans ce but particulier par l'auteur (fig. 130).

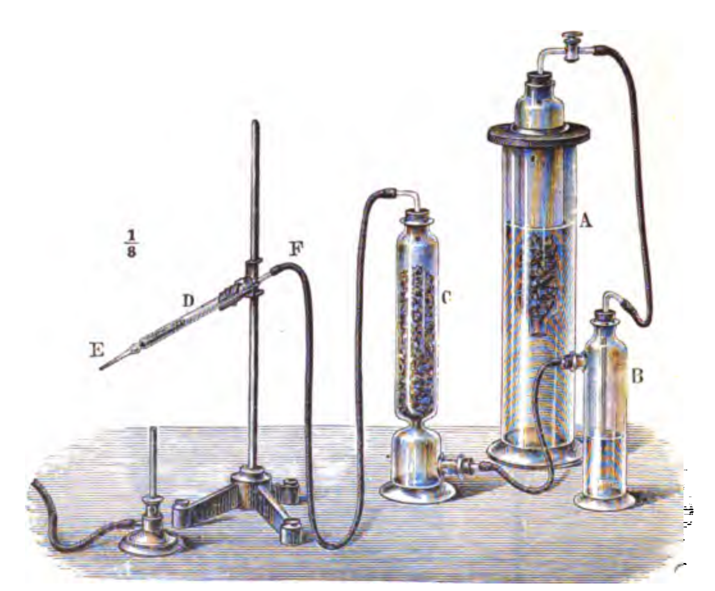


Fig. 128. — Appareil pour la réduction de l'oxydule de cuivre.

On couvre la capsule de platine avec un couvercle de platine s'appliquant bien, bombé au milieu et percé d'une ouverture à laquelle s'adapte le tube de porcelaine R relié à l'appareil à hydrogène de la figure 128 par le tube F fixé à l'éprouvette desséchante C.

Après s'être assuré de la pureté du gaz et de l'absence de gaz explosif on allume l'hydrogène en S, on chauffe la capsule au rouge et on baisse le tube R à l'aide de la vis M jusqu'à ce qu'il vienne boucher l'ouverture du couvercle de platine.

[1] Pour nettoyer le filtre d'amiante qui a servi, on humecte le contenu avec de l'acide azotique concentré qui dissout le cuivre ; on remplit d'eau que l'on aspire comme dans le cas de la filtration et on lave à fond avec de l'eau chaude puis avec un peu d'alcool. On sèche et on conserve dans un dessiccateur.

La transformation de l'oxyde en cuivre métallique se fait en quelques minutes; on retire alors le bec de gaz, on éteint la flamme d'hydrogène qui brûle tout autour du couvercle en pinçant pendant quelques instants le tube F, on laisse refroidir en maintenant le courant d'hydrogène et on pèse.

La quantité de cuivre obtenu de cette façon ou de l'autre correspond exactement à la quantité de sucre inverti contenu dans 0 gr. 1625 de substance après inversion. La transformation en saccharose ainsi que le calcul de la teneur centésimale en saccharose s'obtiennent au moyen de la table VI [1] qui donne directement la teneur centésimale en saccharose correspondant au poids de cuivre réduit obtenu.



Fig. 129. — Capsule pour l'incinération de l'oxydule.

En admettant par exemple qu'une mélasse contienne 2,4 o/o de sucre réducteur et que sa solution invertie ait fourni 0 gr. 192 de cuivre, ce dernier chiffre correspondrait à 59,45 o/o de saccharose. Mais de cette valeur il faut retrancher $2{,}4 \times 0{,}95 = 2{,}28$ o/o de sorte que la teneur réelle de la mélasse en saccharose ne s'élève qu'à 57,17 o/o.

b) *Méthode d'inversion volumétrique.* — La réaction qui se produit en chauffant un mélange de quantités équivalentes de solution de sucre

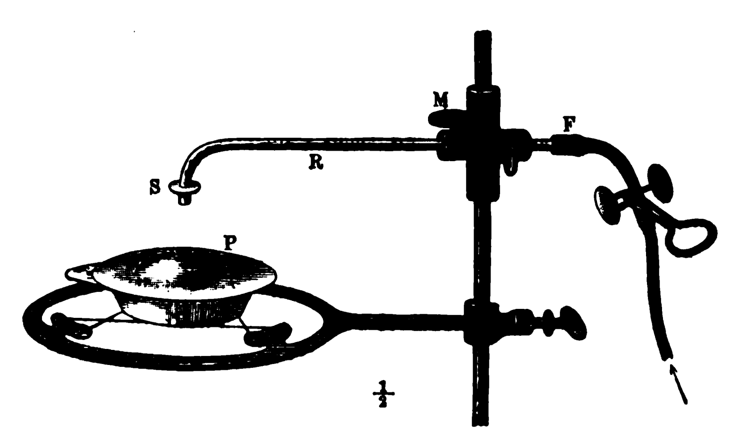


Fig. 130. — Creuset de Rose modifié par Frühling.

inverti et de liqueur de Fehling provoque d'une part la décomposition totale du sucre et de l'autre la précipitation totale du cuivre sous forme d'oxydule.

Cette précipitation est naturellement accompagnée de la décoloration du liquide primitivement coloré en bleu foncé et qui annonce en même temps la fin de la réduction. La fin de cette réduction se reconnaît et se

[1] *Loi douanière allemande sur les sucres*, éditée par le Ministère des Finances, Berlin 1903, chez R. V. Deckers, pp. 89 et suivantes.

détermine au moyen de la réaction au ferro-cyanure de potassium sur la solution de cuivre.

Le titre de la liqueur de Fehling que l'on prépare en mélangeant des volumes égaux des deux solutions F I et F II (voir remarque n° 2, p. 251) peu de temps avant l'emploi se détermine de la façon suivante à l'aide d'une solution de sucre inverti préparée à cet effet.

Dans une fiole de 100 cm³ on ajoute à la solution aqueuse de 9 gr. 50 de saccharose chimiquement pur, 50 cm³ d'acide chlorhydrique et on invertit d'après les prescriptions données page 248. Le liquide refroidi est complété jusqu'au trait à 20°C. en ajoutant de l'eau, on mélange et on obtient ainsi un liquide contenant 10 gr. 0 de sucre inverti [1]. On prélève 50 cc. (soit 5 gr. 0 de sucre inverti) au moyen d'une pipette, on les introduit dans une fiole de 1 litre, on neutralise l'acide chlorhydrique avec la solution de carbonate de soude jusqu'à ce que le papier de tournesol se colore en bleu, on remplit avec de l'eau distillée jusqu'au trait et on mélange.

La solution contient 0 gr. 005 de sucre inverti par centimètre cube ; on versera une partie de la solution dans une burette divisée en 1/10 de centimètres cubes et munie d'une pince.

On mélange alors exactement 25 cm³ de solution F I avec une même quantité de solution F II dans une capsule de porcelaine. A ces 50 cm³ de liqueur de Fehling on ajoute 50 cm³ d'eau distillée, on porte l'ébullition sur la rondelle d'amiante, et on fait alors couler lentement la solution de sucre inverti en agitant avec une baguette de verre et on fait bouillir de nouveau ; on continue ainsi jusqu'à ce que l'on observe, après décantation du précipité, que la coloration bleue commence à disparaître.

On continue en suivant par un essai qualitatif la présence de cuivre dans le liquide. Pour cela on dépose sur un morceau de papier à filtre sec et blanc quelques gouttes d'une solution de ferrocyanure de potassium saturée à froid, fraîchement préparée et fortement acidifiée par de l'acide acétique. A l'aide de l'agitateur on dépose à côté des taches de prussiate des gouttes de solution de cuivre chaude. Si la ligne de séparation des deux gouttes reste incolore, c'est qu'il y a déjà un excès de solution de sucre inverti ; le liquide est à jeter et l'essai à recommencer en ajoutant un peu moins de solution de sucre. Si la ligne de séparation des deux gouttes se colore en brun (ferrocyanure de cuivre) il y a encore de la liqueur de Fehling non décomposée et il est nécessaire d'ajouter une nouvelle quantité de sucre inverti. Dans ce cas on en laissera encore couler goutte à goutte en chauffant le liquide à l'ébullition et cela jusqu'à ce que l'on atteigne le point limite tel que, par suite d'un excès aussi faible que possible de sucre inverti, la réaction du cuivre ne se produise plus. La quantité de sucre inverti employée sera vérifiée par une deuxième et une troisième opération.

Comme 1 cm³ de solution de sucre contient 0 gr. 005 de sucre inverti,

[1] [M. Pellet a indiqué l'emploi de 0,5 gr. d'acide salicylique pour un litre de solution titrée de sucre inverti, pour en assurer la conservation indéfinie].

TABLE VI

pour le calcul de la teneur en saccharose d'après le poids en cuivre obtenu après 2 minutes d'ébullition en employant 0 gr. 1625 de substance

Cuivre mmgr.	Saccharose 0/0	Cuivre mmgr.	Saccharose 0/0	Cuivre mmgr.	Saccharose 0/0	Cuivre mmgr.	Saccharose 0/0
79	23,57	126	38,58	173	53,42	220	68,68
80	23,88	127	38,89	174	53,72	221	69,05
81	24,12	128	39,20	175	54,03	222	69,42
82	24,43	129	39,51	176	54,34	223	69,66
83	24,74	130	39,82	177	54,65	224	70,03
84	25,05	131	40,18	178	55,01	225	70,40
85	25,35	132	40,43	179	55,32	226	70,71
86	25,66	133	40,74	180	55,63	227	71,02
87	25,97	134	41,11	181	55,94	228	71,38
88	26,28	135	41,42	182	56,25	229	71.69
89	26,52	136	41.66	183	56,62	230	72,00
90	27,45	137	42,03	184	56,86	231	72,37
91	27,69	138	42,34	185	57,17	232	72,68
92	28,00	139	42,65	186	57,54	233	73,05
93	28.31	140	42,95	187	57,85	234	73,33
94	28,62	141	43,26	188	58,15	235	73,66
95	28,92	142	43,57	189	58.52	236	74,03
96	29,23	143	43,88	190	58,83	237	74,34
97	29,54	144	44.18	191	59,14	238	74,71
98	29,85	145	44,49	192	59,45	239	75,02
99	30,15	146	44,86	193	59,82	240	75,38
100	30,46	147	45,11	194	60,18	241	75,69
101	30,83	148	45,48	195	60,43	242	76,00
102	31,08	149	45.78	196	60,80	243	76,37
103	31,38	150	46,15	197	61,17	244	76,68
104	31,75	151	46,40	198	61.42	245	77,05
105	32,06	152	46,77	199	61,78	246	77,35
106	32,31	153	47,08	200	62,15	247	77,72
107	32,68	154	47,32	201	62.46	248	78,03
108	33.05	155	47.69	202	62,77	249	78,40
109	33,29	156	48,00	203	63,08	250	78,71
110	33.60	157	48,37	204	63.45	251	79,02
111	33,91	158	48,62	205	63,75	252	79,38
112	34,22	159	48,98	206	64,06	253	79,69
113	34.58	160	49,29	207	64,43	254	80.06
114	34,83	161	49,60	208	64,80	255	80,37
115	35,14	162	49,91	209	65,05	256	80,74
116	35,51	163	50,22	210	65,42	257	81,05
117	35,75	164	50,58	211	65,78	258	81,35
118	36,06	165	50,83	212	66,03	259	81,72
119	36,43	166	51,20	213	66,40	260	82,09
120	36,74	167	51,51	214	66,77	261	82,40
121	36,98	168	51,82	215	67,08	262	82,71
122	37,35	169	52,12	216	67,38	263	83,08
123	37,66	170	52,43	217	67,69	264	83,45
124	37,97	171	52,80	218	68,06	265	83,69
125	38,28	172	53,11	219	68,37	266	84,06

si l'on a employé 48 cm³ 6 de sucre, la décomposition totale de 50 cm³ de liqueur de Fehling aura donc exigé 0,005 × 48,6 = 0 gr. 2430 de sucre inverti.

Le dosage du saccharose par cette méthode est analogue à la détermination même du titre. On invertit la substance à analyser (13 gr. dans 100 cm³) exactement comme il a été dit page 248, ou même 50 cm³ dans une fiole d'un litre, on neutralise avec la solution de carbonate de soude on dilue à 100 cm³ et on remplit la burette avec cette solution de sucre inverti.

Dans la capsule de porcelaine, on met 25 cm³ de chacune des solutions, F I et F II, soit 50 cm³ de liqueur de Fehling et autant d'eau, on fait bouillir et on détermine la quantité de solution de sucre inverti à ajouter en exécutant l'essai au ferrocyanure de potassium pour la fin de la réaction.

On effectue le calcul comme dans l'exemple suivant : 13 gr. 0 de sirop ont été invertis et étendus à 100 cm³ ; 50 cm³ de ce liquide, (soit 6 gr. 5 de sirop) ont été dilués à 1 litre. Par suite 1 cm³ de ce liquide contient 0 gr. 0065 de sirop à analyser.

Les 50 cm³ de liqueur de Fehling qui au titrage valaient 0 gr. 2430 de sucre inverti ont nécessité actuellement une addition de 66 cm³ 8 de solution de sucre pour être décomposés complètement.

Ces 66 cm³ 8 qui doivent contenir 0 gr. 2430 de sucre inverti correspondent à

$$66,8 \times 0,0065 = 0 \text{ gr. } 4342 \text{ de sirop.}$$

On a donc la proportion :

$$\frac{0,4342}{0,2430} = \frac{100}{x}$$

d'où :

$$x = 55,96 \text{ o/o de sucre inverti}$$

ou :

$$55,96 \times 0,95 = 53,16 \text{ o/o de saccharose.}$$

La teneur primitive du sirop en sucre réducteur est naturellement comprise dans ce chiffre et doit être déduite comme on l'a indiqué page 000.

[*Dosage des réducteurs par la méthode de* Violette. — On dose le réducteur total en employant 10 cm³ de liqueur de Violette et on fait le titrage par décoloration.

L'opération se fait dans un tube de 20 à 22 mm. de diamètre et de 20 cm. de hauteur. Avec un peu d'habitude et en employant des liquides assez étendus et presque incolores on perçoit très bien la fin de l'opération. Mais nous ne recommandons pas l'emploi de réactifs quelconques destinés à vérifier la fin de l'opération, surtout lorsque ceux-ci ont pour but de reconnaître s'il y a encore du cuivre en dissolution.

La décoloration complète peut avoir lieu en effet tout en laissant du cuivre en dissolution à l'état de cuivre au minimum. Or si par suite de diverses circonstances il reste des traces de ce dernier en solution, il s'oxyde à l'air par refroidissement et les réactifs tels que le ferrocyanure de potassium par exemple décèlent encore du cuivre alors que l'opération est terminée.

D'après le volume de solution employée on calcule le sucre réducteur.

Voici la préparation de la liqueur de VIOLETTE dont 10 cm³ correspondent à 0 gr. 05 de sucre cristallisable ou à 0 gr. 0526 de sucre ou de réducteurs comptés à l'état de sucre inverti.

1° Sulfate de cuivre cristallisé pur	36 gr. 46 [1]
Eau distillée	140 cm³

Faire dissoudre à une douce chaleur.

2° Sel de Seignette	200 gr.
Lessive de soude caustique à 24° B. . .	500 cm³

Faire dissoudre à une douce chaleur.

Mettre la solution n° 2, refroidie, dans un ballon de 1 litre, y verser la solution n° 1 également froide et compléter à 1 litre en rinçant tous les vases employés.

Pour le contrôle chimique en sucrerie de cannes, le dosage par décoloration suivant la méthode de VIOLETTE est suffisamment exact même lorsqu'il s'agit de produits colorés. En général ceux-ci, étant très chargés de réducteurs, peuvent être dilués et déféqués à l'acétate de plomb neutre.

Méthode de H. PELLET *pour la précipitation et la pesée du cuivre.* — On effectue la précipitation dans un vase de Bohême de 250 cm³ environ dans lequel on met 25 cm³ de la solution de sucre inverti, 25 cm³ d'eau et 100 cm³ de liqueur de FEHLING. Le volume total est donc toujours aussi de 100 cm³. On place dans le verre un thermomètre et on met le vase dans un bain-marie à eau porté à l'ébullition et contenant une quantité d'eau telle que le niveau de cette dernière dépasse de 4 ou 5 millimètres le niveau du liquide du vase.

On continue à chauffer le bain-marie de façon à ce que le thermomètre marque 88° au bout de 5 minutes environ ; on maintient pendant trois minutes vers 88, 89 pour achever la réduction. On enlève le vase et on y ajoute 100 cm³ d'eau distillée froide. On filtre sur filtre sans cendre et on lave.

L'avantage de ce procédé est de pouvoir faire un grand nombre de réductions à la fois dans un même bain-marie ; d'autre part une solution de sucre cristallisable pur prise comme témoin ne donne aucun précipité d'oxydule de cuivre en la chauffant de cette façon avec la liqueur de FEHLING.

[1] La liqueur de FEHLING à 34 gr. 63 de sulfate de cuivre correspond à 0 gr. 0500 de sucre inverti.

Afin d'éviter l'emploi de l'hydrogène dans la réduction de l'oxyde de cuivre, on peut tout simplement calciner le filtre dans une capsule de platine placée dans un moufle à flamme oxydante (éviter par exemple un moufle à alcool ainsi que le chauffage direct à la flamme).

La calcination est terminée quand le précipité devenu noirâtre ne présente plus de trace de rouge. On pèse ainsi à l'état d'oxyde cuivreux le poids p (en grammes) d'oxyde cuivreux trouvé, diminué de 0 gr. 005 (dû à l'oxyde cuivreux correspondant à la liqueur de Fehling retenue par le papier filtre) et multiplié par 0, 453 donne le poids de réducteur contenu dans la prise d'essai.

Il est très facile de déterminer pratiquement ce coefficient par un essai exécuté exactement dans les mêmes conditions que le dosage, et de vérifier aussi le poids de matière minérale retenue par un filtre lavé].

Matières premières

I. **Graines de betteraves.** — Les graines (ou glomérules) de betteraves se composent de fruits plus ou moins gros renfermant dans leur cavité des graines proprement dites généralement au nombre de trois ou de deux mais rarement en nombre inférieur ou supérieur.

Les graines sont petites et dures, munies d'une écorce brune et si elles sont de bonne qualité, chacune doit donner un germe pouvant se transformer en betterave.

Les glomérules provenant d'une récolte ancienne ne peuvent se développer; de même s'ils ont été récoltés à un état de maturité avancé ou s'ils ont été conservés dans un endroit trop sec ils ne contiennent plus en général de graines proprement dites et cela diminue le nombre de germes que l'on peut obtenir; les graines se trouvent donc ainsi dépréciées, car elles sont d'autant meilleures que, pour un même poids, elles donnent le maximum de germes.

D'après les règles établies dans le commerce des graines de betteraves, on étudie celles-ci au point de vue de leur faculté germinative, de leur énergie germinative (rapidité avec laquelle apparaissent les germes), de leur humidité et des impuretés (grains de terre, graines étrangères, débris de tige, etc.). Il est nécessaire de procéder à l'échantillonnage avec beaucoup de soins, éviter tout arbitraire dans le choix des différents glomérules et tâcher de les prélever au point de vue de la grosseur en mêmes proportions qu'ils existent dans le lot principal.

1. *Détermination de la faculté germinative et de l'énergie germinative* [1]. — On détermine sur 100 glomérules placés sur un lit de germination approprié, le nombre d'entre eux qui produira des germes ainsi que la durée de la germination. Les glomérules soumis à l'essai sont comptés, pesés et placés dans des capsules plates de porcelaine avec de l'eau distil-

[1] [On comprend sous le nom d'énergie germinative le nombre de germes apparus dans les six premiers jours. La faculté germinative correspond aux germes apparus aux autres dates].

lée pendant 5 heures (temps qui sera compté dans la durée de la germination) ; on place alors, au moyen d'une pince, les graines sur le lit de germination. La façon la plus simple de constituer ce dernier est de prendre une assiette à soupe ordinaire assez profonde et d'y verser du sable quartzeux fin calciné jusqu'au bord supérieur de la cavité ; on y met ensuite suffisamment d'eau pour que par agitation le sable puisse se déplacer. Au moyen d'un tamis on ajoute alors du sable de façon à former une bouillie épaisse qui ne coule plus lorsqu'on incline l'assiette. Pour éviter les erreurs dans le dénombrement on partage la surfaçe du sable en quatre carrés et chacun d'eux reçoit 25 glomérules qu'on enfonce légèrement dans le sable. On recouvre alors l'assiette d une mince plaque de verre et on place sur celle-ci une seconde assiette dont le bord arrive juste au niveau de la cavité de l'assiette. Par cette méthode l'humidité du sable ne varie presque pas pendant les quatorze jours de la germination.

La température du lit de germination doit être maintenue à 20° C., mais il est cependant nécessaire de la porter pendant six heures par jour à 30° C. ; enfin la germination doit s'effectuer dans l'obscurité. Après quelques jours, quand les germes ont atteint une longueur de 1 cm. à 1 cm. 5, on retire les germes au moyen d'une pince, on enlève les germes avec précaution en les comptant et on transporte les glomérules dont ils proviennent dans un second lit de germination préparé comme le premier ; les glomérules qui n'ont pas encore germé ou dont les germes sont trop petits pour être extirpés sont laissés en place.

Au bout de six jours, on détermine le nombre total des germes fournis par 100 glomérules, on continue graduellement l'extirpation des germes et le changement des glomérules jusqu'à ce qu'il ne reste plus sur la première assiette que ceux qui n'ont pas germé. La durée totale de l'essai de germination est de 14 jours, comptés à partir du trempage des grains. Au bout de ce temps on compte le nombre total de germes obtenus et le nombre de glomérules qui n'ont pas germé. On fait l'essai en double ; la pesée première des 100 glomérules sert à calculer le nombre de glomérules contenus dans un kilogramme de graines.

2. *Détermination de l'humidité.* — On sèche à l'étuve à 100°, 10 gr. de glomérules jusqu'à poids constant. La perte de poids est considérée comme perte d'eau.

3. *Détermination des impuretés.* — On étale 100 gr. de graines sur une feuille de papier et on sépare soigneusement les impuretés (graines étrangères, terre, etc.) qui sont pesées.

Les résultats des essais doivent être conformes aux prescriptions des normes suivants :

A) *Normes nouvelles ou revisées pour le commerce des graines de betteraves en Allemagne* (Normes de Magdebourg). — Les graines de betteraves, lors de leur livraison, doivent être saines, en bon état et répondre aux conditions suivantes :

1. 1 kg. de graines doit en 14 jours fournir au moins 70.000 germes ;

2. De ces 70.000 germes, 46.000 au moins doivent avoir germé en 6 jours ;

3. Sur 100 glomérules, 75 au moins doivent avoir germé ;

4. L'humidité est normale jusqu'à 15 o/o inclus ; néanmoins on peut encore livrer jusqu'à 17 o/o inclus ; si le taux d'humidité se trouve compris entre 15 et 17 o/o, il y a lieu de faire une réfaction proportionnelle au poids de l'eau (les envois de graines destinés à l'essai de l'humidité doivent être faits dans des récipients hermétiquement fermés) ;

5. Les impuretés sont tolérées jusqu'à 3 o/o inclus ; on peut encore livrer jusqu'à 5 o/o inclus. Si le taux d'impuretés se trouve compris entre 3 et 5 o/o, il y a lieu de faire une réfaction proportionnelle au poids de ces impuretés ;

6. Tout produit ne répondant pas même à une seule des conditions 1 et 5 n'est pas livrable ;

7. Les différences entre les analyses seront tranchées définitivement en faisant la moyenne entre une nouvelle analyse de la station qui a fait l'essai en question et une analyse effectuée par le laboratoire de l'Association à Berlin.

B) *Normes viennoises.* — α « Valeurs limites », c'est-à-dire celles pour lesquelles chaque pourcentage de moindre valeur donne lieu à une réfaction proportionnelle.

1. Les graines de betterave ne doivent pas contenir plus de 3 o/o d'impuretés (feuilles, tiges, terre, cailloux, etc).

2. L'humidité ne doit pas dépasser 15 o/o ;

3. Les graines de betteraves doivent en 6 jours (communication provisoire) donner au moins 125 germes pour 100 glomérules (sains) ;

4. A la fin de l'essai de germination (12 jours de chauffage intermittent) la graine devra avoir donné au moins 150 germes vigoureux pour 100 glomérules (sains) ;

5. Sur 100 glomérules, 80 au moins doivent germer ;

6. 1 kg. de glomérules sains et séchés à l'air doit donner au moins 70.000 germes.

β) Dans le cas des graines pour lesquelles on garantit des résultats meilleurs que les précédents on admettra dans le cas de différence entre la garantie et l'analyse ultérieure, les latitudes suivantes :

1) Pour les impuretés, 1 o/o,

2) Pour l'humidité, 2 o/o,

3) Pour le pouvoir germinatif, 10 germes (à condition qu'il ne soit pas inférieur à 150 germes,

4) Pour les glomérules germés, 4 o/o.

5) Pour le nombre de germes par kg. de matière saine : 1200 germes.

γ) Les graines ne sont pas livrables :

1) Si elles contiennent plus de 4 o/o d'impuretés.

2) Si elles contiennent plus de 17 o/o d'humidité.

3) Si 100 glomérules sains donnent à la fin de l'essai de germination (12 jours de chauffage intermittent) moins de 140 germes ou si 1 kg. de

glomérules sains et séchés à l'air donnent moins de 68.800 germes.

4) Si sur 100 glomérules sains il y en a moins de 76 qui germent.

[La nature du lit de germination est variable suivant les laboratoires. A la station d'essais de semences de Paris, on emploie le papier buvard ; dans d'autres laboratoires on se sert de terreau de jardinier finement divisé et porté pendant un certain temps à 110° pour tuer tous les germes qu'il pourrait renfermer.

Normes françaises. — Normes du Syndicat des fabricants de sucre :

Humidité, 15 o/o,

Impuretés, 3 o/o.

Glomérules germés o/p glomérules : Il est admis qu'après 15 jours de germination il peut y avoir au maximum pour les gros glomérules 20 graines n'ayant pas germé et pour les petits 30 graines.

Germes par 100 glomérules : 150 germes pour 100 gros glomérules,

— — — 130 germes pour 100 petits glomérules.

Germes par kgr. de glomérules : 50 à 70.000.

Normes de la Station d'essais de semences :

Ces normes sont très voisines des précédentes.

Le nombre de germes par kgr. de glomérules est de 70.000.

Pour les autres conditions ce sont les mêmes.

Elles indiquent en outre une valeur culturale minima de 77,6.

(On entend par valeur culturale le nombre de semences capable de germer sur 100 glomérules sans tenir compte des impuretés)].

II. **Betteraves.** — Dans l'analyse des betteraves il ne s'agit dans la plupart des cas que de la détermination de la teneur en sucre ; quelquefois on détermine la substance sèche, le jus, le marc et le sucre inverti. Dans la détermination de la pureté de la betterave, la méthode de KRAUSE a remplacé l'analyse du jus obtenu à l'aide de la presse. Cette méthode repose sur l'analyse du jus obtenu par digestion aqueuse à chaud et donne des résultats plus exacts que l'ancienne méthode.

La condition essentielle pour effectuer l'analyse de la betterave est d'opérer une prise d'échantillon moyen correcte et de réduire la betterave à un état de division, poussé aussi loin que possible en évitant toute perte de jus.

Si l'analyse se rapporte à des betteraves entières, il faut remarquer que l'eau de composition diffère très notablement de l'une à l'autre et que par suite lorsqu'il s'agit d'une analyse isolée, l'échantillon doit se composer d'un grand nombre de betteraves qui doivent rendre aussi fidèlement que possible la nature de l'ensemble de la forme, de la grosseur et des autres propriétés. Les betteraves sont lavées, séchées immédiatement puis pesées. Quant aux cossettes fraîches elles seront prélevées régulièrement sur le transporteur et introduites dans des récipients bien fermés pour éviter l'évaporation de l'eau.

S'il s'agit d'une analyse isolée les betteraves entières peuvent être réduites en pulpe au moyen d'une bonne râpe ordinaire ; suivant le nombre de betteraves de l'échantillon on emploie soit la moitié, soit le quart de

chacune, en pratiquant dans la racine une ou deux sections longitudinales. Lorsqu'il s'agit d'analyses nombreuses ou continuelles on emploie des râpes mécaniques, soit le broyeur de Kiehle (fig. 131), soit le « foret-rape » de Keil et Dolle (fig. 132 et 133), soit encore la sonde (fig. 135). Les deux premières machines nécessitent une force modérée et donnent, même dans le cas de très gros échantillons une quantité suffisante de pulpe en un temps relativement court.

La machine de Kiehle (fig. 131) se compose d'une fraise F, sorte de disque en acier fondu très dur et dont les deux côtés présentent la taille d'une lime (sur la figure, ce disque est en partie caché par la betterave R). La pulpe produite est recueillie dans la boîte S. La machine peut être actionnée par le haut (poulie R et levier d'embrayage *a*), par le bas

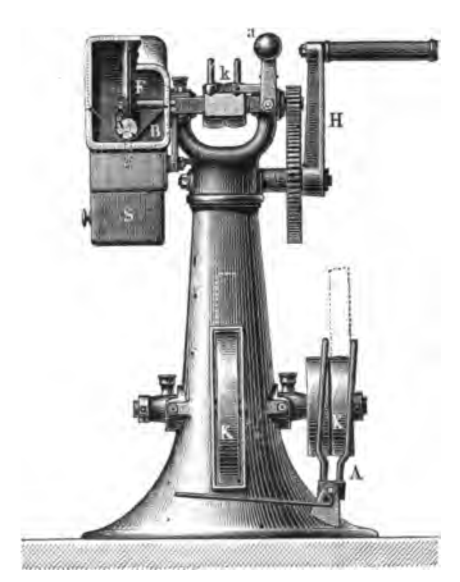


Fig. 131. — Râpe de Kiehle.

(poulie K et levier d'embrayage A) ou encore simplement à la main (manivelle H) si la force motrice fait défaut. La betterave qui repose sur le support en bois B est réduite en pulpe sur une largeur égale à celle du disque, et dans toute sa longueur ; elle est aussitôt remplacée par une autre. La vitesse maxima est de 500 à 600 tours par minute.

La figure 132 donne une description suffisante du « Foret-rape » (brevet Keil). La figure 133 montre en détail la construction caractéristique du « foret » proprement dit. La pulpe produite par cette sonde tournant à 2.000 ou 3.000 tours par minute coule, grâce à son extrême finesse, dans le tube intérieur par des canaux ronds, et ce tube contient tout le jus correspondant à la partie de la betterave enlevée par la sonde. Le trou produit a un diamètre de 18 mm. et pour obtenir un échantillon moyen on produit cette perforation obliquement dans la bettrave comme l'indi-

que la figure 134. Aussitôt que le sondage est terminé (cela a lieu en très peu de temps) et s'il s'agit d'analyser séparément chaque betterave, on arrête la machine (qui porte pour cela une poulie fixe, une poulie folle et un levier d'embrayage) on enlève la sonde et on la remplace par une autre avec laquelle on peut faire un nouvel essai. On enlève la pointe de la sonde et on vide le tube.

Les deux parties sont alors nettoyées à l'aide de brosses appropriées puis sont remontées pour servir à une nouvelle perforation. Avec le diamètre indiqué plus haut on obtient suivant la grosseur de la betterave 8 à 10 gr. de pulpe.

Lorsqu'on se sert de la machine pour obtenir la pulpe d'un grand échantillon moyen, on emploie une sonde spéciale dans laquelle on a ménagé

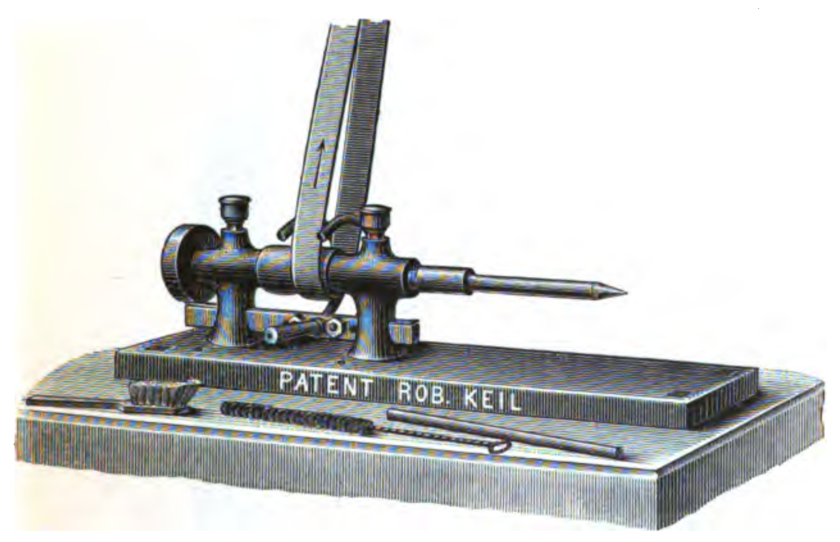


Fig. 132. — Foret-râpe de Keil et Dolle.

une fente longitudinale ; la pulpe s'en échappe grâce à la force centrifuge. On opère alors d'une façon continue sans démonter la sonde, et l'on présente les betteraves les unes après les autres en recueillant la pulpe dans un récipient en fer blanc qui entoure la sonde (on a négligé de représenter ce dispositif pour faciliter la compréhension du dessin)[1].

La sonde est plus simple (fig. 135) elle est actionnée par un levier et permet d'extraire de la betterave un cylindre qui sera ultérieurement broyé. On incline également la betterave pour que la partie enlevée occupe la position indiquée sur la figure 134.

Pour réduire les cossettes de betterave en pulpe grossière comme celle qui suffit pour divers procédés d'analyse décrits par la suite, on se sert

[1] Il est préférable d'actionner cette machine électriquement ; elle nécessite 4/10 de de cheval. Une machine avec 4 tubes et 2 pointes de sonde suffit pour effectuer 1.000 polarisations par journée de travail.

avantageusement d'un hache viande. On choisit un appareil émaillé intérieurement et dont les couteaux sont très serrés. Pour obtenir une pulpe



Fig. 133. — Foret-râpe de Keil et Dolle.

très fine on se sert soit de l'ancien broyeur à cossettes de Kiehle (fig. 136) dans lequel un système de roues dentées A, actionnées mécaniquement, produit le broyage des cossettes que l'on introduit à la main dans la tré-



Fig. 134. — Direction de la perforation.

Fig. 135. — Sonde pour l'échantillonnage.

mie C, ou mieux de diverses presses imaginées dans ce but et parmi lesquelles la presse « Sans Pareille » de Mastain et Delfosse peut être considérée comme la meilleure à ce jour [1].

[1] Sucrerie Say. Paris, *Zeitschr. d. Ver. d. D. Zuckerindustrie*, 1905, p. 378. Ebendaselbst Stutzer, *Uber Schnitzeluntersuchungen*, 1905, p. 777. Pellet, *Deutsche Zuckerindustrie*, 1905, Nr, 36, p. 1357.

La presse « Sans Pareille » représentée par les figures 137 *a*, 137 *b*, 137 *c* se compose principalement d'un cylindre d'acier à parois épaisses termi-

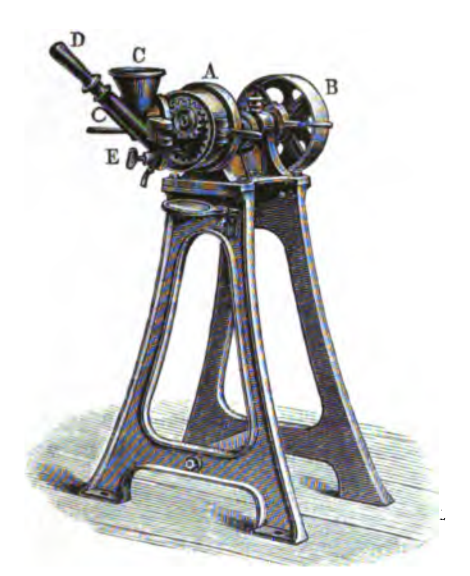


Fig. 136. — Broyeur de Kiehle.

nées en entonnoir à la partie supérieure et pouvant facilement être enlevé du support *f* et y être replacé. Dans ce cylindre peut se mouvoir un pis-



Fig. 137 *a*. — Presse Sans-Pareille.

ton *e*, exactement calibré, guidé en *c* et *d* et mû au moyen d'une vis. La partie inférieure du cylindre est munie d'une bague dentée *mn* dont les

dents excessivement fines et serrées et à arêtes vives sont tournées vers l'intérieur ; un disque *i* évidé dans la plus grande partie de son épaisseur vient se fixer au bas du cylindre à l'aide d'un pas-de-vis R de façon à ce

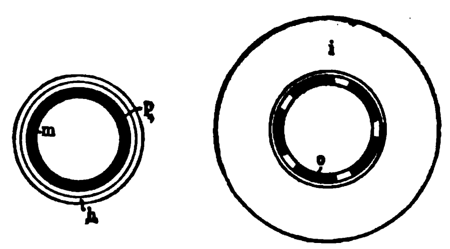


Fig. 137 *b*. — Presse Sans-Pareille.
(Schéma de la denture et du fond du cylindre).

que l'extrémité des dents repose sur le fond du disque ; celui-ci porte des ouvertures O pour permettre la sortie de la pulpe après son passage à travers les dents. Les cavités pratiquées dans la paroi du disque servent

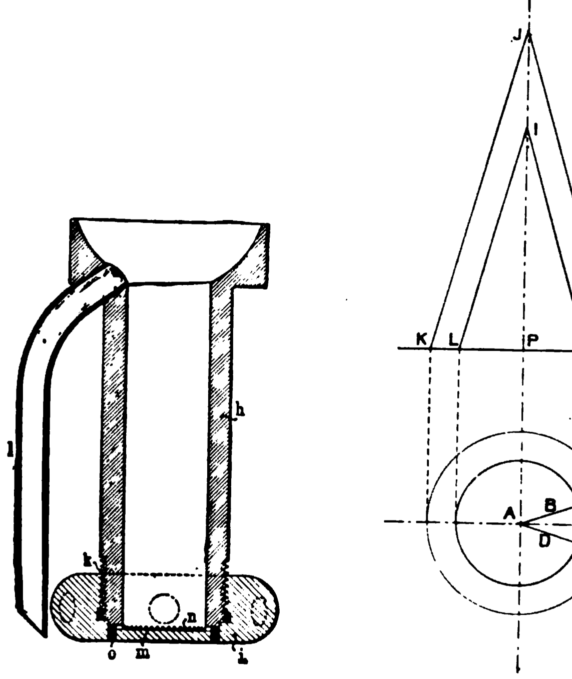


Fig. 137 *c*. — Presse Sans-Pareille.
(Coupe verticale du cylindre).

Fig. 138. — Râpe conique de Pellet et Lomont.

au serrage de ce dernier sur le cylindre en utilisant la clef spéciale fixée au bâti de l'appareil. Si on remplit le cylindre (137 *c*) avec des cossettes ou de la pulpe grossière et si on fait descendre le piston, le contenu du

cylindre passe à travers les dents, se transforme en pulpe extrêmement fine et sort par les ouvertures O du disque au-dessous duquel on place un récipient. Si dans le cas de betteraves très riches en jus il en passait un peu au-dessus du piston, ce jus redescendrait par le tube *l* dans le récipient où il se mélangerait à la pulpe.

[*Râpe conique rationnelle de* H. PELLET *et* C. LOMONT (fig. 138 et 140). — Cette râpe conique est représentée par la figure ci-contre :

Cet appareil permet de prendre sur chaque racine une tranche proportionnelle au poids total de la betterave et cela sur toute la hauteur du sujet. En voici le principe :

Si nous représentons les betteraves par deux cônes réguliers KJH et LIG nous avons comme coupes, deux circonférences concentriques.

Il est bien évident que si l'on prend un angle CAE sur la betterave KJH et un autre ABD sur la betterave LIG, ayant même ouverture, soit 30°, ces angles représenteront pour chaque racine 1/12. D'un autre côté, si l'on suppose cette opération rapportée à chaque tranche successive, la valeur de l'angle découpé restera toujours le 1/12 de la section.

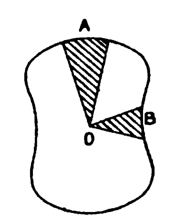


Fig. 139. — Schéma des entailles dans la betterave.

Donc, si à l'aide d'un instrument l'on prélève successivement sur chaque section une même ouverture sur toute la hauteur de la racine, en passant toujours par son axe, la section totale sera bien le 1/12 de la racine. C'est du reste absolument ce que l'on ferait si on commençait d'abord par couper la betterave en deux, puis chaque partie en deux et enfin chaque quart en trois parties égales.

L'instrument pratique est représenté par la figure 140. On en comprend de suite le fonctionnement.

La betterave est prise de chaque côté par un couteau-guide, exactement au centre de la racine et poussée à la main sur la râpe conique qui fait une entaille d'une certaine ouverture. L'extrémité de la râpe passe toujours par le centre de la racine. On peut varier l'ouverture des râpes.

Celle adoptée est suffisante pour que, avec 8 ou 10 betteraves, on ait assez de pulpe pour l'analyse. Pour obtenir une exactitude rigoureuse dans l'échantillonnage, il faudrait faire une entaille en A et en B car on sait que la betterave coupée sur une section perpendiculaire à son axe ne représente pas exactement un cercle. Souvent il y a une dépression sur le côté chevelu et la richesse totale de la section OB n'est pas rigoureusement égale à celle de la section AO (fig. 139). Néanmoins en pratique cela fait peu de différence.

On obtient ainsi de la pulpe sèche qu'on mélange bien et sur laquelle on prélève ce qui est nécessaire à l'analyse. Lorsqu'on veut utiliser la râpe cônique pour préparer une pulpe fine analysée à froid par la méthode directe aqueuse instantanée, il faut employer le disque cônique taillé sur toute sa surface comme une lime à bois. C'est le disque cônique à taille KEIL.

A côté de la presse Sans Pareille il y a divers modèles de presses qui donnent, avec plus ou moins de facilité, une pulpe également analysable à froid. Ce sont les presses de F. Herles et de Primavesi. En Autriche-Hongrie on a adopté également le principe de la râpe cônique rationnelle de Pellet et Lomont avec une légère modification dans la construction. C'est la râpe de Stanek].

1. *Dosage du sucre.* — La pulpe obtenue d'une façon ou d'une autre est épuisée par l'eau ou l'alcool à la température ordinaire ou à une température plus élevée en ajoutant du sous-acétate de plomb pour clarifier. La solution de sucre finalement obtenue est passée au saccharimètre.

On distingue :

A. Extraction alcoolique à chaud (Sickel-Soxhlet) ;

B. Digestion alcoolique à chaud (Rapp-Degener) ;

C. Digestion alcoolique à froid (Stammer) ;

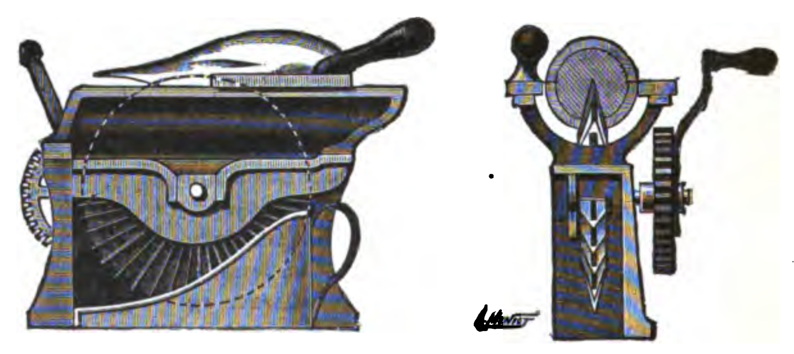


Fig. 140. — Râpe conique de Pellet et Lomont.

D. Digestion aqueuse à chaud (Pellet) ;

a) Méthode Pellet ;

b) Méthode Sachs-Ledocte.

E. Digestion aqueuse à froid (Pellet) ;

a) Méthode Pellet ;

b) Méthode Kruger ;

c) Méthode Sachs-Ledocte.

Parmi ces procédés les méthodes A et B donnent les résultats les plus exacts s'ils sont soigneusement exécutés ; mais la méthode par extraction alcoolique est encore préférable car elle supprime la correction due à la teneur en marc. Le procédé C vient ensuite. Enfin les procédés de digestion aqueuse qui donnent des résultats moins exacts conviennent pour le contrôle courant de la fabrication et ont pris pour cela un grand développement, principalement les procédés E quand on a un nombre considérable d'analyses à faire [1].

[[1] Depuis la publication de l'édition allemande, même en Allemagne il a été reconnu que les méthodes aqueuses de Pellet à chaud ou à froid étaient très exactes et qu'au contraire les méthodes alcooliques n'étaient plus recommandables, surtout



Fig. 141. — Appareil Soxhlet pour l'extraction alcoolique.

La lixiviation à chaud (A, B, D) permet l'emploi de pulpe grossière; le travail à froid (C et E) nécessite par contre l'emploi d'une pulpe absolu-

la digestion alcoolique, et cela d'après les travaux du Dr Herzfeld. On conserve l'extraction alcoolique comme méthode possible de contrôle tout en reconnaissant qu'elle présente des difficultés d'exécution et qu'il ne faut pas toujours accepter ses résultats comme absolument certains.]

ment fine telle qu'en produisent les différentes machines que nous avons décrites.

A. **Extraction alcoolique à chaud.** — Le procédé est dû à Scheibler ; Sickel l'a considérablement amélioré en employant l'appareil de Soxhlet.

La figure 141 représente l'appareil installé.

Le « Soxhlet » ABCD destiné à recevoir la pulpe que l'on veut épuiser est surmonté d'un réfrigérant à reflux. Il est relié par le tube B au moyen d'un bouchon en caoutchouc à une fiole de 100 cm³ contenant l'alcool et qui plonge dans un bain-marie-couvert.



Fig. 142. — Capsule en ruolz.

On pèse dans une capsule en ruolz (fig. 142) un poids nomal de pulpe (26 gr. o), on ajoute 3 cm³ d'acétate de plomb, 5 à 10 cm³ d'alcool absolu et on mélange soigneusement avec un agitateur en verre. L'addition de sous-acétate de plomb produit une forte contraction de la pulpe (les matières pectiques passant de l'état colloïdal à l'état de combinaisons plombiques solides) ; l'extraction du sucre est ainsi facilité de beaucoup. On recouvre d'abord le fond du cylindre B et l'ouverture du siphon D avec un disque de feutre poreux et on transvase la pulpe dans le cylindre sans en laisser perdre. Dans la fiole jaugée on met 75 cm³ d'alcool absolu, en rinçant soigneusement avec une partie de cet alcool la baguette de verre et la capsule en ruolz et on verse encore, avec la fiole, de l'alcool sur la pulpe de façon à ce que le liquide atteigne presque la courbure du siphon.

On ferme l'appareil, on met le réfrigérant en marche, on chauffe le bain-marie pour porter l'acool restant dans la fiole à une vive ébullition.

L'alcool condensé par le réfrigérant retombant dans le cylindre A produit rapidement le siphonage du liquide. Ce phénomène se renouvelle à de très courts intervalles et on peut admettre qu'au bout de deux heures (la durée dépend d'ailleurs de la finesse de la pulpe) tout le sucre est passé dans la fiole.

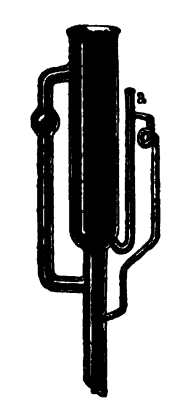


Fig. 143. — Schéma de l'extracteur Soxhlet.

On peut s'assurer facilement de la fin de l'opération si à la place de l'extracteur ordinaire représenté par la figure 119 on se sert de celui représenté par la figure 143. Son siphon porte une petite tubulure *a* fermée par un bouchon pendant la durée de l'extraction et qui permet de prélever à l'aide d'une pipette quelques gouttes de liquide. On essaye celui-ci par l'α-naphtol et l'acide sulfurique[1]. Si la surface de séparation ne

[1] On dilue l'échantillon prélevé dans un tube à essai avec environ 2 cm³ d'eau distillée, on ajoute 5 gouttes d'une solution alcoolique d'α-naphtol à 20 o/o et on ajoute 10 cm³ d'acide sulfurique concentré pur avec précaution de façon à ne pas mélanger les deux liquides. En présence de sucre il se produit à la surface de séparation un

présente aucune coloration, le liquide ne contenait plus de sucre et l'épuisement était terminé. On enlève alors la fiole, on la laisse refroidir à 20° C., on complète au trait avec de l'alcool à 90° et on passe le liquide bien mélangé et bien filtré au saccharimètre.

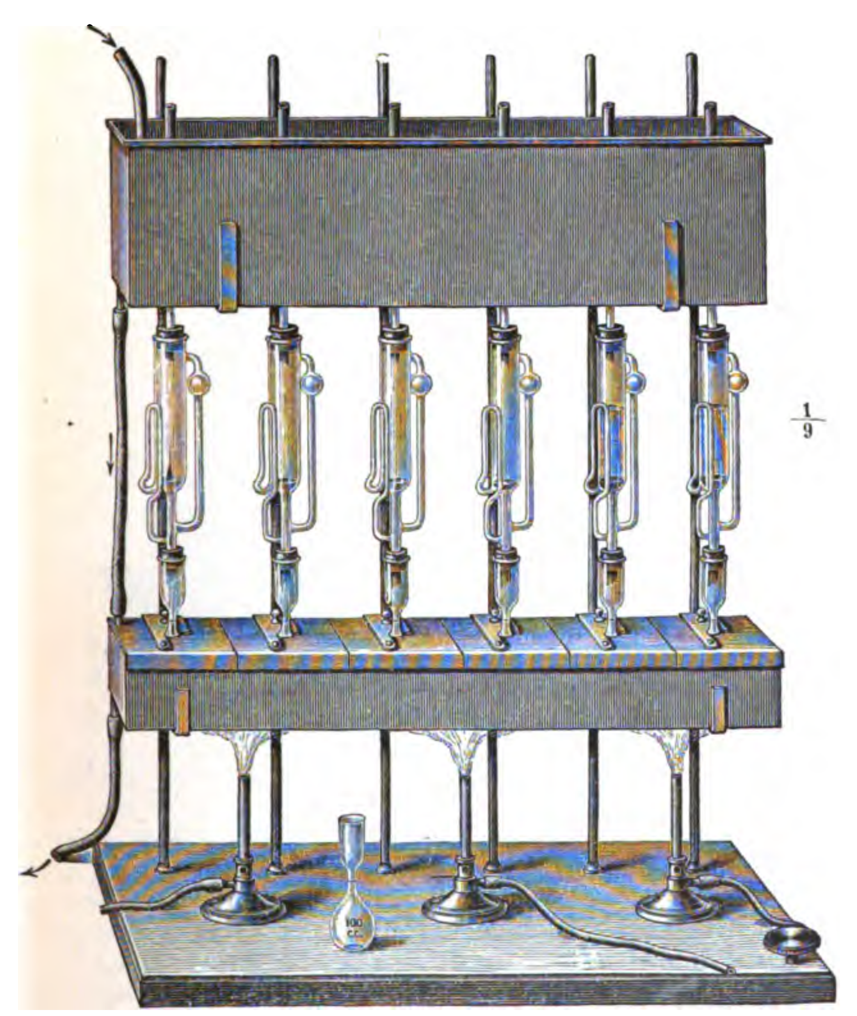


Fig. 144. — Dispositif de Frühling.

En employant un tube de 200 mm. la rotation observée donne la teneur centésimale en sucre de la pulpe. La figure 144 représente un appareil dont la disposition est due à Frühling. Il permet d'effectuer en même

anneau dont la coloration va du violet foncé au rose très clair suivant la quantité de sucre.

[Voir page 342 la méthode de Pellet et Giesbers pour la recherche et le dosage de petites quantités de sucre à l'aide de l'alpha-naphtol].

temps six dosages de sucre par ce procédé. Sa disposition est facilement compréhensible. Le bain-marie et le réfrigérant sont munis d'un dispositif maintenant le niveau invariable dans les deux réservoirs. Au lieu de la fiole jaugée à col spécial représentée par les figures 141 et 144, on emploie également des fioles représentées par la figure 145. Avec ces dernières on peut éviter encore plus aisément que le bouchon soit mouillé par les liquides qui moussent.

[Nous signalerons divers appareils spéciaux pour l'extraction alcoolique préférables à ceux décrits ci-dessus.

On connaît l'extracteur rationnel de H. Pellet[1], qui permet d'opérer beaucoup plus rapidement, et, tout récemment, M. A. Ledocte a également décrit un nouvel extracteur permettant aussi d'opérer rapidement et d'assurer l'exactitude des résultats[2]].



Fig. 145. — Fiole spéciale pour l'extraction alcoolique.



Fig. 146. — Ballon de Stift.

B. **Digestion alcoolique à chaud.** — Dans cette méthode on épuise la pulpe par l'alcool dans la fiole même. On emploie dans ce cas une quantité de pulpe égale au double du poids normal (soit 52 gr. 0) et comme dans le procédé A on la mélange avec 3 à 4 cm³ de sous-acétate de plomb et autant d'alcool à 90° (dans la capsule en ruolz); on fait tomber le mélange dans une fiole jaugée à large col en se servant d'une pissette contenant de l'alcool à 90° (les fioles de Stift en forme d'entonnoir conviennent très bien, fig. 146). On complète avec de l'alcool jusqu'aux 4/5 environ et on munit la fiole d'un tube réfrigérant de 50 cm. de long et 10 mm. de diamètre ; ce tube est fixé soit par rodage, soit par un bouchon de liège assurant une bonne fermeture. On met la fiole dans un bain-marie bouillant couvert (fig. 147) et on porte le contenu à une ébullition

[1] *Bulletin de l'Association belge des Chimistes*, 1888-89, n° 9, p. 116.
[2] *Sucrerie belge*, n° 15, août 1909.

tranquille pendant 15 à 20 minutes. On enlève alors la fiole du bain-marie, on rince le bouchon et la partie inférieure du tube avec de l'alcool et on complète un peu au-dessus du trait.

On remet la fiole pendant deux minutes dans le bain-marie chaud pour que le contenu se mélange puis on laisse refroidir lentement à l'air puis finalement dans de l'eau à 20° C. On remplit alors exactement au trait avec de l'alcool, on mélange, on filtre et on passe au saccharimètre dans



Fig. 147. — Appareil pour la digestion alcoolique Rapp et Degener.

le tube de 200 mm. Les fioles sont jaugées à 201 cm³ 2. Comme il est facile de le comprendre, le contenu de la fiole remplie jusqu'au trait se compose du liquide sucré et du marc lessivé provenant de 52 gr. de pulpe. D'après Rapp le marc de 26 gr. de pulpe occupe un volume de 0 cm. 6 ; celui de 52 gr. occupe donc 1 cm. 2. Si par conséquent on emploie des fioles jaugées à 201 cm³ 2, on a exactement 200 cm³ de liquide contenant le sucre de 52 gr. de pulpe. La polarisation de ce liquide donne directe-

ment le pourcentage de sucre dans la betterave [1]. Si l'on a de nombreuses analyses à effectuer, on peut employer l'appareil de FRÜHLING représenté par la figure 148.

C. **Digestion alcoolique à froid**. — On pèse 52 gr. o de pulpe fine

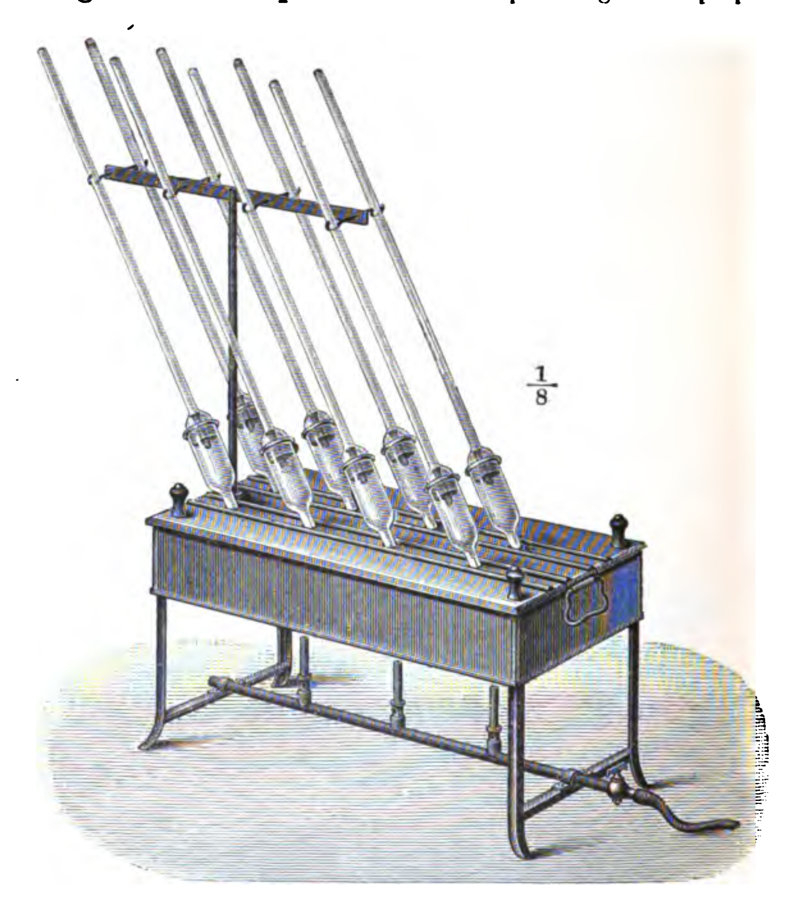


Fig. 148. — Dispositif de Frühling.

et on l'introduit dans une fiole jaugée de 201 cm³ 2 munie d'un bouchon de verre ; on se sert d'alcool à 90° et à 20° C. et on ajoute 4 cm³ de sous-acétate de plomb, on complète au trait avec de l'alcool et on mélange en

[1] On obtient le même résultat si au lieu d'employer 52 gr. de pulpe et une fiole de 201 cm³ 2, on emploie :

10 gr.	de pulpe et une fiole jaugée de		38 cm³	7
13	—	—	50	3
26	—	—	100	6
50	—	—	193	5
100	—	—	387	»

Toutes ces proportions sont employées en pratique.

[On a cependant reconnu depuis quelque temps que l'on ne devait pas dépasser un poids de 26 gr. o dans 200 cc.]

agitant vigoureusement. Après 15 à 30 minutes on peut filtrer et passer au saccharimètre.

En employant un tube de 200 mm. on lit directement le pourcentage en sucre.

D. **Digestion aqueuse à chaud** (PELLET). — a) *Méthode* PELLET. — On emploie 26 gr. de pulpe grossière et une fiole jaugée de 200 cm³ 6. On ajoute 5 à 6 cm³ de sous-acétate de plomb et on remplit jusqu'au trait avec de l'eau froide. On chauffe alors la fiole dans un bain-marie porté à une vive ébullition pendant une demi-heure, puis on laisse refroidir à 20° C., on abat la mousse avec un peu d'éther (ou mieux d'alcool éthéré) et on remplit jusqu'au trait ; on mélange bien, on filtre, on ajoute une ou deux gouttes d'acide acétique cristallisable et on passe au saccharimètre. Le chiffre lu, multiplié par 2 donne la teneur en sucre o/o de pulpe.

b) [*Méthode* SACHS-LEDOCTE. — On se sert exactement des principaux

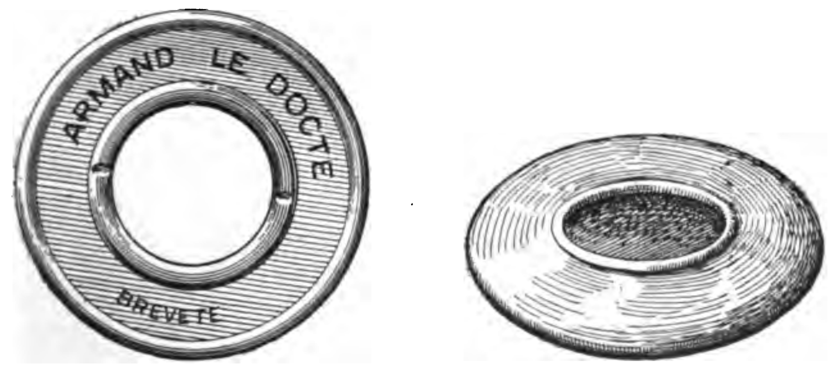


Fig. 149 et 150. — Nouveau disque servant d'obturateur pour la capsule métallique. (Dosage direct du sucre par digestion aqueuse à chaud).

appareils signalés pour la méthode à froid décrite plus loin. Mais le couvercle de la capsule métallique a été modifié pour assurer une fermeture complète, afin qu'il n'y ait aucune évaporation pendant la digestion à chaud, tout en laissant échapper un peu d'air, avec une perte insignifiante d'humidité (fig. 149, 150, 151 et 152).

Pour le chauffage, M. LEDOCTE a fait disposer un bain-marie à 6 cases avec des plateaux-supports. Pratiquement, le bain-marie n'a pas de pieds et se place directement sur les différents fourneaux, chauffés au gaz ou au pétrole, que l'on peut employer (fig. 153, 154 et 155).

Un réfrigérant permet également de refroidir en même temps une série d'essais.

Ayant les appareils nécessaires, le procédé SACHS-LEDOCTE à chaud se résume ainsi quant à la manipulation :

1° Peser le poids de râpure directement dans la capsule métallique (26 gr.).

2° Y ajouter le sous-acétate de plomb et l'eau nécessaire au moyen de la pipette automatique (comme s'il s'agissait de la méthode à froid), 177 cc. [1]

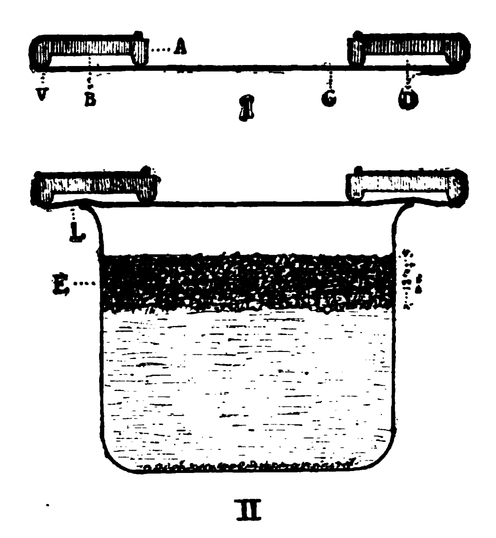


Fig. 151 (I). — Couvercle seul.
Fig. 151 (II). — Couvercle posé sur la capsule métallique.

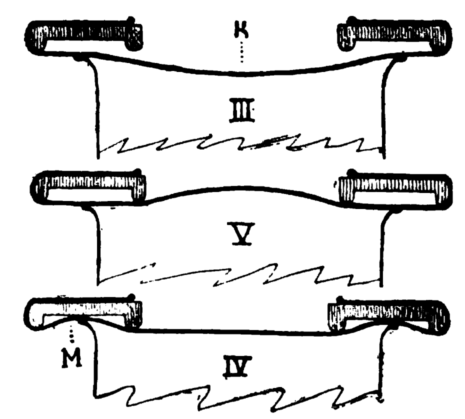


Fig. 152 (III). — Forme du disque après chauffage et refroidissement.
Fig. 152 (IV). — Forme du disque sous l'influence de la pression pendant l'agitation après le chauffage.
Fig. 152 (V). — Forme du disque pendant le chauffage par suite de la dilatation de l'air.

3° Poser le disque-couvercle sur la capsule. Placer au bain-marie déjà

[1] Pour ce calcul on a supposé la densité du jus = 1070. Mais comme maintenant on a des betteraves ayant des jus atteignant 1090-1095 de densité, le volume d'eau et de plomb à ajouter devra être modifié en conséquence et porté à 177 cc. 5 sensiblement pour des racines ayant de 18 à 22 o/o de sucre.

chauffé à 100°. Cette température descend vers 80-85° par l'immersion des capsules. Laisser digérer 30 minutes.

4° Passer au réfrigérant qui descend à la température de 12-15-20° suivant l'eau, ce qui exige environ 10 minutes.

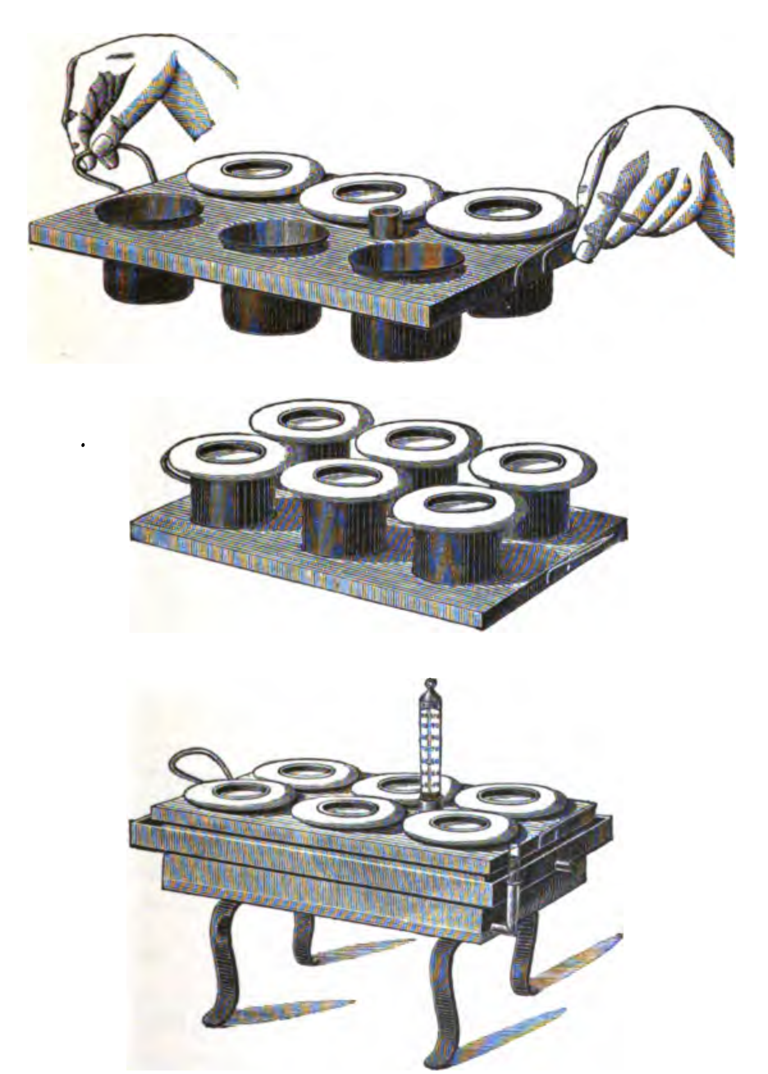


Fig. 153, 154 et 155. — Support-couvercle montrant la disposition des capsules métalliques préparées avant le chauffage, la mise au bain-marie et le chauffage.

5° Agiter et filtrer.

Nota. — Ne pas agiter la capsule pendant le chauffage.

Comme pulpe, il suffit d'avoir la hachure produite par un hache-viande spécial dit « américain » ou « Universal », et qui donne de la pulpe assez

fine et régulière, sans exercer sur la matière, pendant le hachage, une pression pouvant être nuisible.

Il est évident qu'avec une hachure trop grossière, comme on l'obtient avec certains hache-viande, même américains, on n'obtiendrait pas une digestion complète après une demi-heure de chauffage. Mais ce cas doit être très rare ; néanmoins il y a lieu de vérifier la qualité de la hachure

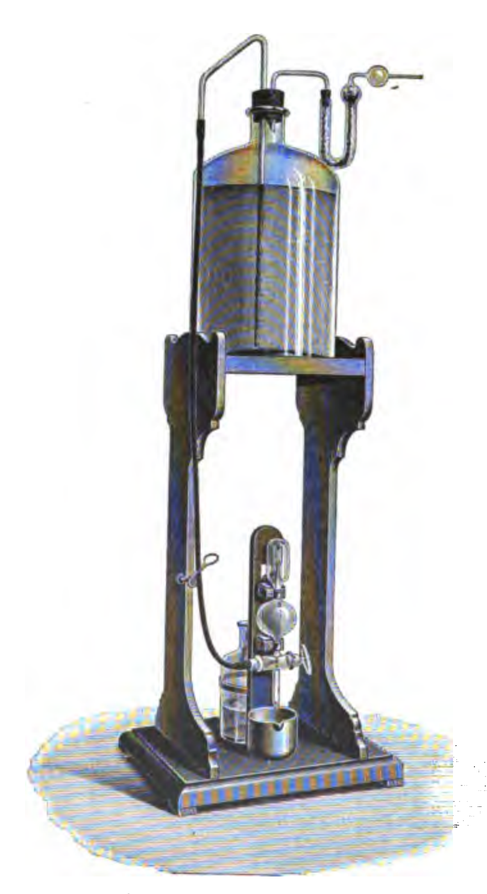



Fig. 156. — Pipette de Krüger.

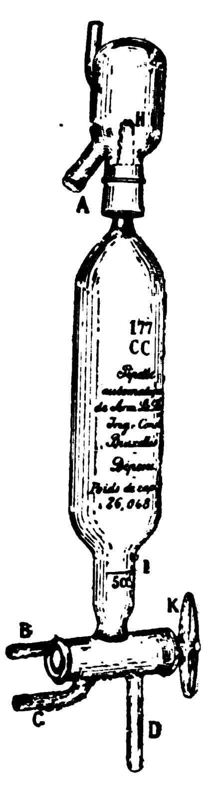


Fig. 157. — Pipette automatique de Ledocte.

dont on dispose par quelques essais comparatifs, pour être tout à fait certain des résultats.

E. **Digestion aqueuse à froid** (Pellet). — *a*) *Méthode* Pellet. — D'après Pellet on ne peut employer que la pulpe fournie par la presse « Sans Pareille »[1], pulpe dont la division est telle que, à la température ordinaire, il suffit, pour obtenir une digestion complète du temps nécessaire, après la pesée de la pulpe, à son introduction dans la fiole, au remplissage jusqu'au trait et à une agitation rapide.

[1] Ou provenant de la râpe conique rationnelle de Pellet et Lomont à taille Keil.

En général on suit la même marche qu'en D.

b) *Méthode* KRUGER. — Dans cette méthode, très employée pour les analyses à faire en grand nombre, on ne s'occupe pas de peser une quantité normale de pulpe. KRUGER admet que 100 gr. de betterave contiennent en moyenne 95 gr. de jus. 26 gr. de betterave contiennent donc 24 gr. 7 de jus occupant un volume de 23 cm³ 1 si l'on admet pour ce jus une densité moyenne de 1,07 [1].

Comme pour les polarisations (avec les appareils allemands) on délaie 26 gr. 0 de substance sucrée de façon à obtenir 100 cm³ de liquide et qu'on lit alors directement la teneur en sucre sur l'appareil, on aurait 76 cm³ 9 d'eau à ajouter à 23 cm³ 1 de jus (correspondant à 26 gr. de pulpe) pour obtenir 100 cm³ d'une solution dont la polarisation donnerait directement la teneur en sucre. A 26 gr. de pulpe il faut donc ajouter 76 cm³ 9 d'eau soit dans le rapport $\frac{1}{2,958}$ ou $\frac{1}{3}$ en chiffres ronds. Ce rapport constitue la base du procédé. On mélange simplement une quan-



Fig. 158. — Agitation des capsules métalliques.

tité d'eau déterminée mesurée au moyen d'une pipette spéciale avec 1/3 de son poids de pulpe de betterave. Il ne faut pas compter avoir une pipette de capacité normale à cause de la difficulté de la fabrication ; si une pipette laisse écouler 76 cm³ 5 d'eau, la quantité correspondante de pulpe sera $\frac{76,5}{3} = 25$ gr. 5. A chaque pipette correspond ainsi un poids de pulpe déterminé et constant.

La pipette représentée par la figure 156 est assez pratique. Un robinet à deux voies laisse l'eau (additionnée de sous-acétate de plomb) contenue dans le réservoir supérieur s'écouler dans la pipette. Un tube rempli de fragments de potasse empêche l'acide carbonique de l'eau d'être absorbé par l'eau plombique. La pipette est considérée comme pleine aussitôt qu'une goutte de liquide s'écoule par le tube capillaire supérieur. On tourne le robinet qui ferme l'arrivée d'eau et le contenu de la pipette peut

[1] *Deutsche Zückerindustrie*, 1896, p. 2434.

s'écouler dans le flacon placé au-dessous. La petite quantité de liquide qui a pu couler en excès lors du remplissage se rassemble dans un flacon placé derrière la pipette et peut être de nouveau utilisée. Si on place le robinet obliquement on arrête, si on le désire, l'arrivée ou le départ de l'eau. Pratiquement il est préférable d'employer des vases en nickel ayant la forme représentée sur la figure et possédant tous exactement le même poids de sorte qu'ils ont une tare commune ; on pèse dans chaque vase la quantité de pulpe à analyser dépendant du volume de la pipette. A chaque pipette est joint dans ce but un poids spécial correspondant. On fait alors couler dans les vases la quantité d'eau plombique mesurée, ce qui se fait très rapidement. Au moyen de petites baguettes de verre on mélange le contenu de chaque vase et au bout de quelques minutes on filtre et on



Fig. 159. — Vase et entonnoir avec couvercle pour filtration.

passe au saccharimètre. Le nombre obtenu après lecture au tube de 200 mm. indique la teneur en sucre de la pulpe analysée. Il sera utile de munir l'appareil de polarisation employé d'un tube continu indiqué page 218.

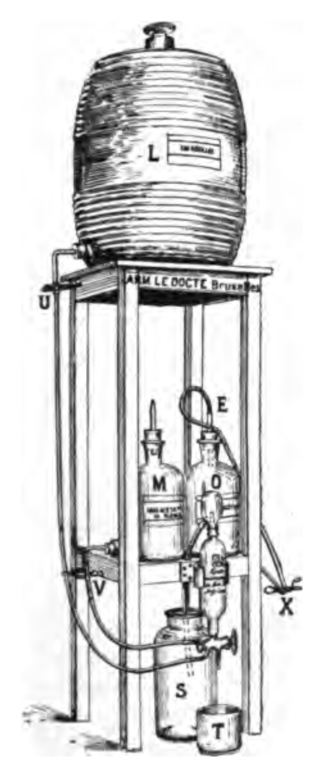
(c) *Méthode* Sachs-Ledocte[1]. — Cette méthode est analogue à celle de Kruger précédemment décrite : mais le dispositif facilite de beaucoup l'opération et en augmente la rapidité d'exécution.

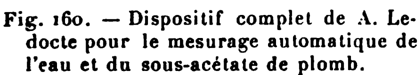
Les auteurs préconisent l'emploi d'une pulpe fine analysable instantanément à froid, en ayant soin de rejeter à la pesée les particules de pulpe trop grossières.

La pipette automatique (fig. 157) permet l'emploi de l'eau et du sous-acétate de plomb à 30° Bé soit séparément, soit en un mélange préalable-

[1] *La sucrerie belge*, 1er septembre 1906, p. 13.

ment préparé (volume total : 177 cc. pour 26 gr. de matière). Après addition du plomb dans la capsule métallique où on a fait la pesée, on recouvre celle-ci d'un disque de verre caoutchouté, on saisit le tout entre les deux mains (fig. 158) et on agite énergiquement dans le sens vertical mais sans retourner la capsule ; par un mouvement giratoire on rassemble la pulpe, on enlève le disque en le râclant contre les bords de la capsule et on recouvre d'un disque de verre jusqu'au moment de la filtration afin d'éviter toute évaporation. On filtre en versant en une




Fig. 160. — Dispositif complet de A. Ledocte pour le mesurage automatique de l'eau et du sous-acétate de plomb.

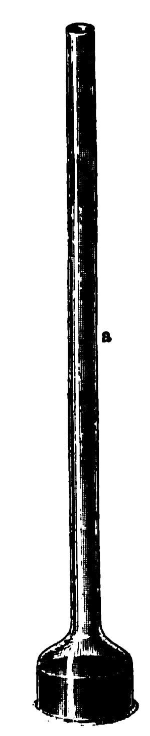


Fig. 161. — Filtre en feutre.

seule fois tout le contenu de la capsule dans le filtre placé sur l'entonnoir ; ce dernier, recouvert aussitôt d'un disque, repose lui-même sur le vase dans lequel tombe le filtrat pour parer à toute évaporation (fig. 159).

On polarise quand la filtration est complètement terminée.

Le dispositif général est représenté par la figure 160. Avec un peu d'habitude, un seul opérateur, sans aide, peut faire 150 analyses de betteraves par jour.

La pratique a démontré que ce dispositif était excellent. L'emploi du

ballon de 200 cm³ au lieu du ballon de 100 cm³ facilite de beaucoup la vitesse de la diffusion à froid et permet d'avoir un volume de liquide suffisamment grand pour l'emploi du tube continu.

Notons en passant que pour abattre la mousse il est préférable de faire usage d'un mélange d'alcool et d'un peu d'éther.

Nous nous permettrons de formuler quelques observations sur la comparaison entre les méthodes alcooliques et les méthodes aqueuses.

Tout d'abord les liquides alcooliques présentent beaucoup de difficultés à la polarisation et ne peuvent être passés au tube continu, la moindre différence de température provoquant la formation de stries gênantes pour l'observation polarimétrique.

D'autre part l'emploi de l'alcool, surtout de l'alcool absolu, est une source d'erreurs parfois considérables surtout pour la méthode de digestion alcoolique. On a eu par ce procédé des résultats trop faibles de 1 o/o et même plus.

D'ailleurs tout récemment le Dr Herzfeld, après de longues études, a signalé que l'alcool devait être rejeté comme dissolvant du sucre dans

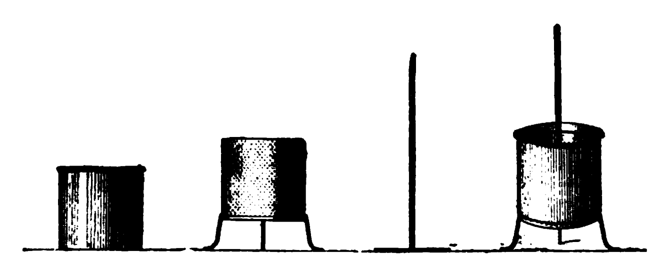


Fig. 162. — Appareil de Pellet pour le dosage du marc.

l'analyse des betteraves et que le meilleur procédé était la méthode de digestion aqueuse instantanée et à froid de Pellet, avec des pulpes obtenues avec les appareils spéciaux et surtout la presse Sans-Pareille, et qu'enfin le dispositif Sachs-Ledocte paraissait le plus pratique pour l'usage de cette méthode.

Les méthodes aqueuses sont donc préférables à tous les points de vue. Simplicité, facilité, rapidité, économie et exactitude.

On ne doit donc plus certifier que la méthode par extraction alcoolique est la méthode classique et également la plus exacte, car ce n'est qu'à la condition d'être soigneusement exécutée qu'elle donne les mêmes résultats que les méthodes aqueuses beaucoup plus rapides.

On fera plus simplement et sans erreur 300 analyses de betteraves en 10 heures, avec la méthode aqueuse à froid, que 20 analyses à l'aide de la méthode alcoolique par extraction qui est très compliquée, très longue et qui exige un matériel spécial et une surveillance énorme, sans compter les difficultés de la polarisation.

Quant à l'emploi de la méthode alcoolique à froid de Stammer, il faut une pulpe spéciale dite « Pulpe crème » qu'on n'obtient qu'avec une râpe

de STAMMER qui a l'inconvénient de fournir très peu de matière en un temps assez long. Cela peut donc provoquer une évaporation partielle de la pulpe. Si l'on veut avoir une pulpe vraiment « crème » pour l'usage de ce procédé, il suffit de passer la pulpe déjà divisée par le hache-viande, un broyeur quelconque ou même la Sans-Pareille ordinaire dans la même presse S.P. de MASTAIN et DELFOSSE, spéciale pour l'analyse de la pomme de terre.

L'emploi de l'alcool absolu conduit à des erreurs par suite du peu de solubilité du sucre dans l'alcool et de la facilité avec laquelle le sucrate de plomb se forme lorsqu'on ajoute le sous-acétate de plomb.

Cela est d'autant plus à craindre qu'on peut avoir maintenant des betteraves ayant jusqu'à 25 o/o de sucre[1].

C'est pourquoi on a signalé l'emploi d'alcool à 60° au lieu et place d'alcool absolu, mais en pratique les procédés de digestion aqueuse sont préférables à tous les points de vue[2]].

2. *Dosage de l'eau et de la substance sèche.* — On prend 10 gr. de pulpe fraîche ou de disques minces découpés dans le milieu des betteraves et on en opère la dessiccation lentement dans une capsule plate, d'abord à 80° C., puis à 100-110° jusqu'à poids constant. La perte de poids représente la teneur en eau de betterave, le résidu constitue la matière sèche.

3. *Dosage du jus et du marc.* — La détermination de la quantité de jus existant dans une betterave ainsi que sa teneur en marc s'effectue par un lessivage complet d'une certaine quantité de pulpe.

On prélève 20 gr. de pulpe aussi fine que possible et absolument exempte de fragments grossiers et on les laisse pendant 20 à 30 minutes en contact avec 300 à 400 cm³ d'eau froide. Au bout de ce temps on aspire le liquide au moyen d'un filtre en feutre (fig. 161). Lorsque le résidu est sec on le reprend par une nouvelle quantité d'eau égale à la première et on recommence jusqu'à ce que l'eau ainsi ajoutée ne dissolve plus de substance ; en dernier lieu on emploie de l'eau distillée chaude. On jette le résidu complètement incolore sur un filtre taré[3] on le sèche et on le pèse.

On incinère le résidu avec le filtre et on retranche du premier poids trouvé le poids du résidu incombustible qui ne doit se composer que de grains de sable ou de matières analogues. Le chiffre ainsi obtenu exprime la teneur de la betterave en marc ; elle varie de 4 à 5 o/o ; la différence à 100 donne la quantité de jus qui s'élève par conséquent à 95 o/o en moyenne.

Dosage du marc. — [On peut employer l'appareil de H. PELLET qui est excessivement simple (fig. 162). C'est un petit panier en toile métallique (n° 200).

[1] On a eu en Bohême en 1908-09 une moyenne de 21 o/o de sucre aux coupe-racines.

[2] C'est ce qui résulte d'une discussion qui a duré plus de 20 ans.

[3] [A la place du filtre taré on peut employer le double filtre ; il est constitué par deux filtres dont on a obtenu l'égalité de poids sur la balance en coupant la pointe du plus lourd. On place les deux filtres l'un dans l'autre, ce dernier étant évidemment à l'extérieur].

On y met 20 gr. de pulpe préparée à l'aide de la presse Sans Pareille, et on procède au lessivage à l'eau froide. Une enveloppe mobile permet d'empêcher l'eau de passer sur les côtés.

On lave jusqu'à ce que le liquide ne contienne plus de sucre (essai à l'α-naphtol).

On presse la pulpe épuisée, on la lave avec de l'alcool et même si l'on veut avec un peu d'éther.

On porte à l'étuve et la dessiccation est rapide, surtout si l'on a soin de diviser la masse.

L'appareil est taré à l'avance ; après dessiccation à poids constant, on a le marc insoluble. On y dose la matière minérale, d'où on déduit le marc pur].

4. *Dosage du sucre inverti.* — La meilleure méthode est celle de Claassen par titrage, précédemment décrite p. 256[1].

On emploie pour cela une solution de sucre pur contenant 1 gr. de saccharose par 50 cm³ (10 gr. de sucre pur dissous dans l'eau et amenées à 500 cm³) et une solution de sucre inverti à 0,2 o/o que l'on obtient en diluant à 500 cm³ 10 cm³ d'une solution de saccharose invertie préparée comme il a été indiqué p. 248 (9 gr. 5 dans 100 cm³ de liquide). 1 cm³ de cette solution contient donc 0 gr. 002 de sucre inverti.

Pour titrer la liqueur de Fehling on en introduit 10 cm³ exactement dans une fiole de 250 cm³ (soit 5 cm³ de la solution F. I et 5 cm³ de la solution F. II) ; on ajoute 75 cm³ de solution pure de saccharose (soit 1 gr. 5 de sucre, c'est-à-dire la quantité approximative contenue dans les 10 gr. de betterave analysés par la suite) et 25 cm³ d'eau. On chauffe à ébullition et on titre avec de la solution de sucre inverti à 0,2 o/o exactement comme il est dit page 258 et en répétant le titrage on détermine soigneusement la solution de sucre inverti nécessaire.

On introduit alors dans une fiole de 500 cm³, 110 gr. de pulpe fine, 10 à 15 cm³ de sous-acétate de plomb et 1 à 2 gr. de carbonate de chaux précipité. On chauffe environ 1 heure au bain-marie bouillant. Après refroidissement on complète à 500 cm³ avec de l'eau, on mélange et on décante sans filtrer après avoir laissé le liquide au repos jusqu'à ce qu'il soit sensiblement clair et à réaction presque neutre.

Dans une fiole jaugée à deux traits (100-110 cm³) on introduit 100 cm³ du liquide (correspondant à 22 gr. de pulpe) avec la quantité de sous-acétate de plomb nécessaire pour la clarification complète, on mélange et on filtre après avoir complété à 110 cm³ avec de l'eau. On prélève 100 cm³ de la liqueur filtrée (correspondant à 20 gr. de pulpe) qu'on introduit au moyen d'une pipette dans une fiole de 200 cm³ et on ajoute un peu de solution saturée de carbonate de soude pour précipiter le plomb jusqu'à ce qu'une nouvelle addition ne donne plus de précipité. On remplit d'eau jusqu'au trait, on mélange et on filtre. On prélève 10 cm³ de filtrat contenant le sucre de 10 gr. de betterave, on les mélange dans une fiole avec

[1] Claassen, *Deutsche Zuckerindustrie*, 1891, p. 294 ; 1893, p. 338.

10 cm³ de Fehling fraîchement préparée, on porte à l'ébullition pendant deux minutes et on titre avec la solution de sucre inverti comme on l'a décrit précédemment.

Si le jus essayé contient du sucre inverti, ce sucre réduira la liqueur de Fehling et par suite, dans le titrage ultérieur on emploiera une quantité plus faible de solution de sucre inverti.

Un calcul simple permet d'obtenir facilement à l'aide des chiffres trouvés la teneur de la betterave en sucre inverti[1]. Comme on le voit, il faut autant que possible opérer sur un liquide dont la dilution et la teneur en saccharose soient identiques à ce qu'elles étaient lors du titrage.

[Le dosage du sucre inverti dans le jus de betteraves peut se faire très rapidement de la manière suivante :

1° Le liquide clarifié avec la quantité nécessaire d'*acétate neutre de plomb* est mis dans une burette, et on le verse goutte à goutte dans un tube à essai contenant 2 cm³ de liqueur de Fehling ou de Violette dont 10 cm³ = 0,05 de sucre inverti.

On suit la méthode par décoloration de Violette (voir page 258) et avec un peu d'habitude on saisit très bien le moment de la décoloration exacte.

On lit sur la burette le nombre de centimètres cubes employés et on en déduit le sucre inverti o/o.

Exemple : on a pris 2 cm³ de liqueur de Fehling = 0 gr. 01 de sucre inverti. Le volume employé pour la décoloration a été de 6 cm³ 5.

Si à 6 cm³ 5 correspond 0 gr. 01 de sucre inverti,
à 100 correspondront x de sucre inverti,
d'où x = 0 gr. 154.

Si dans l'échantillon on a complété à 110 cm³ il faut ajouter 1/10; on a donc 0 gr. 154 + 0 gr. 0154 = 0 gr. 169.

D'où : sucre inverti o/o cm³ jus = 0 gr. 169
et sucre inverti o/o gr. betterave = 0 gr. 169 × 0,95 = 0 gr. 160.

On trouve de 0,10 à 0,20 de réducteurs o/o cm³ dans le jus ordinaire de betteraves fraîches; sur des betteraves altérées ou conservées on peut avoir 0,30-0,40 et plus.

On peut opérer également par la méthode de Pellet, avec excès de liqueur cuivrique et en recueillant l'oxydule de cuivre précipité (méthode décrite page 259).

Remarque. — Le sous-acétate de plomb ajouté aux liquides contenant

[1] *Exemple :* Lors du titrage de la liqueur de Fehling il fallait 21 cm³ 9 de solution de sucre inverti (1 cm³ = 0 gr. 002 de sucre inverti) pour réduire complètement 10 cm³ de liqueur de Fehling, réduction vérifiée à l'aide de la solution de ferrocyanure de potassium. Le titrage des 100 cm³ de liquide (correspondant à 10 gr. de betterave) employés finalement d'après le procédé décrit a nécessité 16 cm³ 4 de solution de sucre inverti. Par suite il a fallu 21 cm³ 9 — 16 cm³ 4 = 5 cm³ 5 de moins d'où on conclut que les 10 gr. de betterave contenaient 0 gr. 002 + 5 gr. 5 = 0 gr. 011 de sucre inverti. La teneur de la pulpe en sucre inverti est donc de 0,11 o/o.

du sucre réducteur peut en précipiter une partie, ainsi que l'addition de carbonate de soude.

Enfin le chauffage de liquides contenant des sucres réducteurs en présence du sous-acétate de plomb peut détruire plus ou moins de réducteurs car l'action commence même à froid.

C'est pourquoi on a proposé de supprimer tout emploi du sous-acétate de plomb pour clarifier les liquides sucrés contenant plus ou moins de sucres réducteurs, aussi bien en sucrerie de betteraves qu'en sucrerie de cannes. Cette proposition a été adoptée au VIIe Congrès international de chimie appliquée (Londres, 1909)].

5. *Détermination du quotient de pureté de la betterave*[1] (Méthode de Krause). — On traite une grande quantité de pulpe de betterave par l'eau et après séparation du marc on détermine la densité du jus obtenu et on le polarise. D'après les nombres obtenus on calcule alors le quotient de pureté apparent La méthode de Krause[2] possède naturellement les défauts de la digestion aqueuse à chaud, mais si l'on observe exactement le procédé on obtient des résultats utilisables.

Dans ce but Krause a construit un aréomètre spécial, un saccharomètre avec thermomètre et tables de correction de température. L'appareil possède deux échelles placées l'une à côté de l'autre ; la première donne le degré Brix (ou Balling) du liquide étudié, tandis que l'autre désignée par les lettres *Kr* (c'est-à-dire Krause) permet de lire le degré Brix ou ce qui est la même chose la substance sèche apparente calculée primitivement contenu dans la pulpe employée avant dilution avec l'eau pour le jus nécessaire à la digestion.

Après une étude approfondie des différentes particularités qui peuvent se présenter au sujet du procédé en question, on a établi le mode opératoire suivant[3] :

Dans une fiole à digestion jaugée à 402 cm³ 8[4] on introduit 104 gr. (4 fois le poids normal) de pulpe de betterave obtenue à l'aide d'une bonne machine ; on fait passer la petite quantité de pulpe restant dans la capsule tarée en se servant d'eau chaude à 90° C. environ. La fiole est alors remplie à peu près aux trois quarts avec de l'eau chaude et mise au bain-marie à 90° C. On agite de temps à autre la fiole dans le bain-marie pour chasser l'air contenu dans la pulpe.

Au bout de 20 minutes on retire la fiole du bain-marie et on abat la mousse et les bulles d'air avec un peu d'éther (le moins possible), on remet de nouveau la fiole au bain-marie, on la remplit d'eau à 90° C. jus-

[1] On nomme quotient de pureté d'une matière sucrée le nombre qui donne la teneur centésimale en sucre de la substance sèche. Si cette dernière est déterminée pondéralement on a le quotient de pureté réel ; si pour les solutions de sucre on admet comme matière sèche les résultats fournis par le Brix, on a le quotient apparent (influence du non-sucre sur le Brix).

[2] Krause, *Œsterr.-Ungar. Zeitschr. f. Zuckerindustrie* 1899, p. 486 ; vgl. auch. Feldges, *Zeitschrift*, 1900, p. 209 und Hermann, *daselbst*, 1903, p. 485.

[3] Stift, *Œster.-Ungar. Zeitschr. f. Zuckerindustrie*, 1901, p. 683.

[4] Le volume du marc est d'après Krause de 0 cm³ 7 × 4 cm³ = 2 cm³ 8.

qu'à dépasser de 1 cm³ environ le volume indiqué par le trait et on laisse reposer pendant 10 minutes à la température de 90° C. Au bout de ce temps (30 minutes en tout) on retire la fiole du bain-marie et on la laisse refroidir à 17°5 C. (Pour des températures différentes il faudra tenir compte des corrections spéciales données pour l'aréomètre). Après refroidissement on complète au trait, on agite vigoureusement et on filtre à travers une toile métallique assez serrée pour retenir complètement le marc. Pour éliminer les bulles produites pendant l'agitation et qui passent en partie avec le liquide filtré, il est bon de repasser ce liquide avec précaution sur la pulpe retenue par la toile métallique. On enlève la mousse qui peut rester avec du papier-filtre et on essaie le jus avec l'aréomètre de KRAUSE. On verse ensuite 100 cm³ de ce jus dans une fiole à deux traits (100-110 cm³), on clarifie comme d'habitude au sous-acétate de plomb, on complète à 110 cm³, on mélange, on filtre et on polarise à 20° C. En employant le tube de 200 mm. et en augmentant le résultat de 1/10 on obtient la teneur centésimale en sucre de la betterave.

Si par exemple on avait lu 18°45 sur l'échelle « Kr » de l'aréomètre et si la polarisation augmentée de 1/10 était de 14,4 le quotient de pureté du jus de betterave primitif non dilué serait de :

$$\frac{18,45 \times 100}{14,4} = 78,04.$$

[La méthode KRAUSE est absolument semblable à la méthode PERROCHE décrite par PELLET en 1891-92 dans le *Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie de France et des Colonies*, (n° IX, page 213), avec la seule différence que M. PERROCHE n'avait pas cherché à calculer la pureté du jus mais n'avait indiqué sa méthode que pour le dosage du sucre d'après la densité du jus faible, et ce dans le but d'éviter les erreurs d'analyses ordinaires quand on ne prend que la densité du jus de presses. Il avait également fait construire des densimètres très sensibles.

A propos du procédé KRAUSE faisons remarquer que dans la pratique la pureté du jus est d'autant plus grande que la richesse de la betterave est plus élevée, et cela à peu près uniformément pour les différents pays sucriers, si bien que la détermination de la pureté du jus des betteraves a perdu beaucoup de son importance.

Si l'on tient à connaître la valeur d'une betterave quant à la pureté du jus que l'on peut en obtenir à la diffusion, le mieux est de procéder à un essai desdites betteraves découpées en cossettes dans une petite batterie de diffusion, on aura une moyenne, tandis que l'essai de quelques centaines de grammes correspondant même à un échantillon moyen de 50 ou 100 racines ne peut donner des chiffres bien certains.

Du reste ce point a été bien établi à la suite des essais de M. P. HERMANN, qui a donné des tableaux de comparaison entre la pureté KRAUSE et la richesse des racines, tableaux qui ont confirmé que la pureté était en rapport avec la richesse de la racine d'une façon générale.

Donc il nous paraît peu intéressant de compliquer le contrôle chimique des sucreries par un essai qui n'a pas la valeur qu'on a pu lui attribuer au début et qui exige encore bien des précautions pour éviter des erreurs vu la faible densité des liquides à examiner].

Fabrication et produits (Jus de diffusion, jus filtrés, sirops, masses cuites, sucre, égouts, mélasses)

I. **Jus de diffusion. Jus filtré.** — 1) *Détermination du poids spécifique.* — Pour déterminer le poids spécifique, on emploie les méthodes décrites page 230 et l'on choisit l'une ou l'autre d'entre elles suivant l'exactitude et la rapidité désirées. Le jus de diffusion est souvent très chargé en bulles d'air dont il faut le débarrasser. Lorsqu'on ne dispose pas d'une pompe à air comme il y en a dans les usines, on se sert d'une petite trompe à eau ainsi que l'indique la figure 163.

2) *Détermination de la teneur en sucre.* — Au lieu de la méthode pondérale (26 gr. dans 100 cm³) utilisée autrefois, on emploie généralement la méthode volumétrique. Dans une fiole jaugée à deux traits (100-110 cm³) absolument sèche, on introduit 100 cm³ de jus[1] et on ajoute goutte à goutte une solution aqueuse de sous-acétate de plomb jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. Cette addition a pour but de séparer, sous forme de combinaison plombique insoluble, la majeure partie des substances étrangères dissoutes dans les solutions de sucre. Suivant la pureté du jus en question il se produit un précipité plus ou moins abondant qui entraîne mécaniquement les matières en suspension et agit ainsi comme clarifiant et décolorant. On complète alors jusqu'à 110 cm³ avec de l'eau, on sèche soigneusement le col de la fiole avec un tortillon de papier-filtre et on abat la mousse qui pourrait gêner l'affleurement exact à l'aide de vapeur d'éther ou d'une goutte de ce liquide.

L'addition de sous-acétate de plomb se fait très facilement à l'aide d'un flacon-siphon représenté par la figure 164. L'air qui rentre à la partie supérieure est dépouillé de son acide carbonique en passant dans un tube rempli de fragments de potasse, car cet acide carbonique décompose l'acétate de plomb[2]. Après avoir agité fortement le contenu de la fiole on

[1] Si on emploie une fiole préalablement tarée et qu'on la pèse à nouveau une fois remplie à 100 cm³ on peut ainsi déterminer facilement le poids spécifique tout en procédant au dosage du sucre.

[2] Pour préparer le sous-acétate de plomb on traite 600 gr. d'acétate plomb et 200 gr. de litharge par deux litres d'eau ; on maintient le tout au chaud pendant 24 heures en agitant de temps à autre, on filtre et on conserve le liquide filtré dans des flacons bien bouchés.

[En France on emploie beaucoup la formule dite de COURTONNE pour préparer rapidement du sous-acétate de plomb :

Acétate de plomb cristallisé	350 gr.
Eau	825 cm³
Après dissolution complète on ajoute, ammoniaque à 22° (d = 0,920)	55 cm³

Le liquide ainsi obtenu doit marquer environ 25° B. Depuis quelques années surtout en Autriche-Hongrie, on utilise le nitrate de plomb pour la défécation].

fait reposer 10 à 15 minutes pour laisser le non-sucre se séparer complètement et on filtre. L'entonnoir recouvert d'un verre de montre ou d'une plaque de verre repose directement sur le vase recevant le filtrat ; pour éviter une dilution de ce dernier on emploie du papier-filtre lisse de 15 cm. de diamètre environ (pas de filtre à plis). Les filtres doivent être absolument secs ainsi que les entonnoirs et les vases.

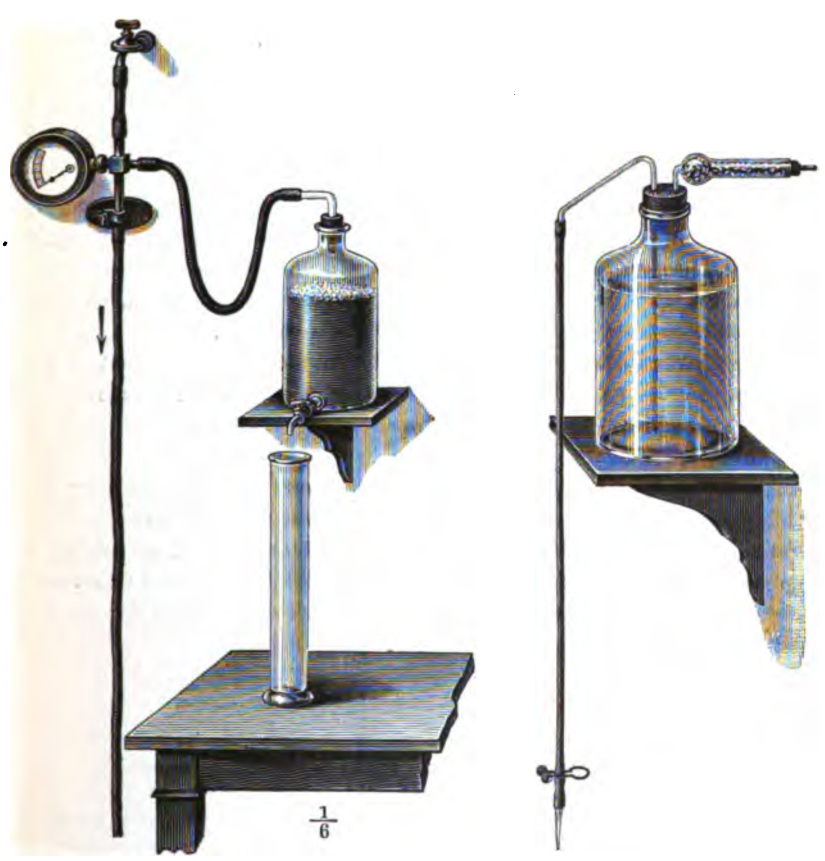


Fig. 163. — Trompe à eau.

Fig. 164. — Flacon-siphon à sous-acétate de plomb.

Les premières portions du filtrat sont souvent troubles et peuvent être légèrement modifiées malgré tout par l'humidité du papier ; aussi est-il bon de les rejeter. Le liquide filtré doit être absolument clair ; par contre une faible coloration jaune n'est pas gênante.

Le tube du polarimètre doit être absolument sec et propre ; on le ferme à une extrémité, on le remplit en versant lentement le filtrat sans produire de bulles d'air et on le ferme. Il faut éviter toute bulle d'air dans le

tube[1]. On polarise, on ajoute 1/10 au chiffre lu à cause de la dilution effectuée et on multiplie par le facteur 0,26. Le résultat obtenu donne le sucre contenu dans 100 cm³ de jus, c'est-à-dire la teneur centésimale en volume de jus. Pour obtenir la teneur centésimale en poids il faut diviser le chiffre obtenu par le poids spécifique du jus. La formule générale pour obtenir la teneur centésimale de sucre en poids Z d'après la méthode volumétrique est donc :

$$Z = \frac{P \times 26,0}{100 \times \text{poids spécifique}}.$$

Pour simplifier le calcul des degrés lus sur les polarimètres dans les usines où l'on fait de nombreux dosages sur les jus et autres produits analogues, et également pour aller plus vite on a calculé pour les différents appareils des tables qui donnent directement le pourcentage de sucre (en volume ou en poids) connaissant le poids spécifique du liquide.

L'emploi de ces tables nécessite l'usage de la méthode volumétrique ; on prend toujours 50 ou 100 cm³ de liquide que l'on clarifie par une addition de sous-acétate de plomb égale à 1/10 du volume. Pour les appareils allemands avec l'échelle de Ventzke on emploie exclusivement la table suivante, calculée par Schmitz, qui donne (en poids) la teneur centésimale en sucre connaissant le poids spécifique et la polarisation. L'usage de cette table est simple.

On a par exemple un jus de betterave ayant un poids spécifique de 1.08419 soit 20°2 Brix ; après clarification avec 1/10 de sous-acétate de plomb, la rotation est de 66°6 ; on trouve la teneur en sucre du jus à la page 296 dans la colonne 20° Brix qui se rapproche le plus de 20°2 et en se servant de la petite table de correction pour les dixièmes de degré (au polarimètre) :

$$\begin{aligned} 66^{\circ}0 &= 17,44 \\ 0^{\circ}6 &= \underline{\ 0,16} \\ & \quad 17,60 \text{ o/o de sucre en poids.} \end{aligned}$$

Pour les jus très impurs pour lesquels une addition de 1/10 (du volume prélevé) de sous-acétate de plomb est insuffisante, on opère de la façon suivante : dans une fiole de 110 cm³ on introduit 50 cm³ de jus avec une pipette, on ajoute suffisamment de sous-acétate de plomb et on remplit avec de l'eau jusqu'au trait. La polarisation est multipliée par 2 et on peut alors se servir de la table comme précédemment.

[1] On a fabriqué également des tubes polarimétriques possédant un élargissement en forme de bourrelet où les bulles formées accidentellement viennent se loger et ne masquent pas le champ visuel. Mais étant donné qu'il est très facile de remplir correctement un tube ordinaire, toute nouveauté de ce genre semble complètement plètement superflue.

applicable aux appareils à échelle de Ventzke pour les densités observées et en tenant compte de la variation du pouvoir rotatoire du sucre, et avec addition de 1/10 du volume d'acétate de plomb

Degrés Brix de 0,5 à 12,0		Degrés au polarimètre	DEGRÉS BRIX ET POIDS SPÉCIFIQUES CORRESPONDANTS																				Degrés au polarimètre
Dixièmes de degrés (polarim.)	0/0 Sucre		0,05	1,0	1,5	2,0	2.5	3,0	3.5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0	
			1,0019	1,0039	1,0058	1,0078	1,0098	1,0117	1,0137	1,0157	1,0177	1,0197	1,0217	1,0237	1,0258	1,0278	1,0298	1,0319	1,0339	1,0360	1,0381	1,0401	
0,1°	0,03	1°	0,29	0,29	0,29	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	1°
0,2	0,06	2		0,57	0,57	0,57	0,57	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	2
0,3	0,08	3		0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83	0,82	3
0,4	0,11	4			1,14	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13	1,12	1,12	1,12	1,12	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,10	1,10	1,10	4
0,5	0,14	5			1,42	1,42	1,41	1,41	1,41	1,41	1,40	1,40	1,40	1,40	1,39	1,39	1,39	1,38	1,38	1,38	1,38	1,37	5
0,6	0,17	6				1,70	1,70	1,69	1,69	1,69	1,68	1,68	1,68	1,67	1,67	1,67	1,66	1,66	1,66	1,66	1,65	1,65	6
0,7	0,19	7				1,98	1,98	1,98	1,97	1,97	1,96	1,96	1,96	1,95	1,95	1,95	1,94	1,94	1,93	1,93	1,93	1,92	7
0,8	0,22	8					2,26	2,26	2,26	2,25	2,25	2,24	2,24	2,23	2,23	2,22	2,22	2,22	2,21	2,21	2,20	2,20	8
0,9	0,25	9						2,54	2,54	2,53	2,53	2,52	2,52	2,51	2,51	2,50	2,50	2,49	2,49	2,48	2,48	2,47	9
		10						2,82	2,82	2,81	2,81	2,80	2,80	2,79	2,79	2,78	2,78	2,77	2,76	2,76	2,75	2,75	10
		11							3,10	3,09	3,09	3,08	3,08	3,07	3,06	3,06	3,05	3,05	3,04	3,03	3,03	3,02	11
Degrés Brix de 12,5 à 20		12							3,38	3,38	3,37	3,36	3,36	3,35	3,34	3,34	3,33	3,32	3,32	3,31	3,30	3,30	12
		13								3,64	3,65	3,64	3,64	3,63	3,62	3,61	3,61	3,60	3,59	3,59	3,58	3,57	13
		14								3,94	3,93	3,92	3,92	3,91	3,90	3,89	3,88	3,88	3,87	3,86	3,85	3,85	14
Dixièmes de degrés (polarim.)	0/0 Sucre	15									4,21	4,20	4,19	4,19	4,18	4,17	4,16	4,15	4,15	4,14	4,13	4,12	15
		16									4,49	4,48	4,47	4,47	4,46	4,45	4,44	4,43	4,42	4,41	4,40	4,40	16
		17										4,77	4,76	4,75	4,74	4,73	4,72	4,71	4,70	4,69	4,68	4,67	17
		18											5,03	5,02	5,01	5,00	4,99	4,99	4,97	4,97	4,96	4,95	18
		19											5,32	5,31	5,29	5,28	5,27	5,26	5,25	5,24	5,23	5,22	19
		20												5,58	5,57	5,56	5,55	5,54	5,53	5,52	5,51	5,50	20
0,1°	0,03	21												5,86	5,85	5,84	5,83	5,82	5,81	5,79	5,78	5,77	21
0,2	0,05	22													6,13	6,12	6,11	6,09	6,08	6,07	6,06	6,05	22
0,3	0,08	23													6,41	6,40	6,38	6,37	6,36	6,35	6,33	6,32	23
0,4	0,11	24														6,67	6,66	6,65	6,64	6,62	6,61	6,60	24
0,5	0,13	25															6,94	6,93	6,91	6,90	6,89	6,87	25
0,6	0,16	26															7,22	7,20	7,19	7,17	7,16	7,15	26
0,7	0,19	27																7,48	7,46	7,45	7,44	7,42	27
0,8	0,21	28																7,76	7,74	7,73	7,71	7,70	28
0,9	0,24	29																	8,02	8,00	7,99	7,97	29
		30																		8,28	8,26	8,25	30
		31																		8,55	8,54	8,52	31
		32																		8,83	8,81	8,80	32
		33																			9,09	9,07	33
		34																				9,35	34
		35																				9,62	35
		36																					36
		37																					37
		38																					38
		39																					39

TABLE VII DE M. SCHMITZ (*suite*)

Degrés Brix de 0,5 à 12 — Dixièmes de degrés (polarim.)	Sucre 0/0
0,1°	0,03
0,2	0,06
0,3	0,08
0,4	0,11
0,5	0,14
0,6	0,17
0,7	0,19
0,8	0,22
0,9	0,25

Degrés Brix de 12,5 à 20 — Dixièmes de degrés (polarim.)	Sucre 0/0
0,1°	0,03
0,2	0,05
0,3	0,08
0,4	0,11
0,5	0,13
0,6	0,16
0,7	0,19
0,8	0,21
0,9	0,24

Degrés au polarimètre	DEGRÉS BRIX ET POIDS SPÉCIFIQUES CORRESPONDANTS																				Degrés au polarimètre
	10,5	11,0	11,5	12,0	12,5	13,0	13,5	14,0	14,5	15,0	15,5	16,0	16,5	17,0	17,5	18,0	18,5	19,0	19,5	20,0	
	1,0422	1,0443	1,0464	1,0485	1 0506	1,0528	1,0549	1,0570	1,0592	1,0613	1,0635	1,0657	1,0678	1,0700	1,0722	1,0744	1,0766	1,0788	1,0811	1,0833	
1°	0,28	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,26	1°
2	0,55	0,55	0,55	0,55	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	2
3	0,82	0,82	0,82	0,82	0,82	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,79	0,79	0,79	3
4	1,10	1,10	1,09	1,09	1,09	1,09	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	1,07	1,07	1,07	1,07	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06	4
5	1,37	1,37	1,36	1,36	1,36	1,36	1,35	1,35	1,35	1,35	1,34	1,34	1,34	1,34	1,33	1,33	1,33	1,32	1,32	1,32	5
6	1,64	1,64	1,64	1,64	1,63	1,63	1,62	1,62	1,62	1,62	1,61	1,61	1,61	1,60	1,60	1,60	1,59	1,59	1,59	1,58	6
7	1,92	1,91	1,91	1,91	1,90	1,90	1,89	1,89	1,89	1,88	1,88	1,88	1,87	1,87	1,86	1,86	1,86	1,85	1,85	1,85	7
8	2,19	2,19	2,18	2,18	2,18	2,17	2,17	2,16	2,16	2,15	2,15	2,15	2,14	2,14	2,13	2,13	2,12	2,12	2,12	2,11	8
9	2,47	2,46	2,46	2,45	2,45	2,44	2,44	2,43	2,43	2,42	2,42	2,41	2,41	2,40	2,40	2,39	2,39	2,38	2,38	2,37	9
10	2,74	2,74	2,73	2,73	2,72	2,71	2,71	2,70	2,70	2,69	2,69	2,68	2,68	2,67	2,67	2,66	2,65	2,65	2,64	2,64	10
11	3,02	3,01	3,00	3,00	2,99	2,99	2,98	2,97	2,97	2,96	2,95	2,95	2,94	2,94	2,93	2,92	2,92	2,91	2,91	2,90	11
12	3,29	3,28	3,28	3,27	3,26	3,26	3,25	3,24	3,24	3,23	3,22	3,22	3,21	3,20	3,20	3,19	3,18	3,18	3,17	3,17	12
13	3,56	3,56	3,55	3,54	3,54	3,53	3,52	3,51	3,51	3,50	3,49	3,49	3,48	3,47	3,46	3,46	3,45	3,44	3,44	3,43	13
14	3,84	3,83	3,82	3,82	3,81	3,80	3,79	3,78	3,78	3,77	3,76	3,75	3,75	3,74	3,73	3,72	3,72	3,71	3,70	3,69	14
15	4,11	4,11	4,10	4,09	4,08	4,07	4,06	4,06	4,05	4,04	4,03	4,02	4,02	4,01	4,00	3,99	3,98	3,97	3,97	3,96	15
16	4,39	4,38	4,37	4,36	4,35	4,34	4,33	4,33	4,32	4,31	4,30	4,29	4,28	4,27	4,26	4,26	4,25	4,24	4,23	4,22	16
17	4,66	4,65	4,64	4,63	4,62	4,62	4,61	4,60	4,59	4,58	4,57	4,56	4,55	4,54	4,53	4,52	4,51	4,50	4,49	4,48	17
18	4,93	4,93	4,91	4,91	4,90	4,89	4,88	4,87	4,86	4,85	4,84	4,83	4,82	4,81	4,80	4,79	4,78	4,77	4,76	4,75	18
19	5,21	5,20	5,19	5,18	5,17	5,16	5,15	5,14	5,13	5,12	5,11	5,10	5,09	5,08	5,06	5,05	5,04	5,03	5,02	5,01	19
20	5,49	5,47	5,46	5,45	5,44	5,43	5,42	5,41	5,40	5,39	5,38	5,36	5,35	5,34	5,33	5,32	5,31	5,30	5,29	5,28	20
21	5,76	5,75	5,74	5,73	5,71	5,70	5,69	5,68	5,67	5,66	5,65	5,63	5,62	5,61	5,60	5,59	5,58	5,56	5,55	5,54	21
22	6,03	6,02	6,01	6,00	5,99	5,97	5,96	5,95	5,94	5,93	5,91	5,90	5,89	5,88	5,87	5,85	5,84	5,83	5,82	5,80	22
23	6,31	6,30	6,28	6,27	6,26	6,24	6,23	6,22	6,21	6,20	6,18	6,17	6,16	6,14	6,13	6,12	6,11	6,09	6,08	6,07	23
24	6,58	6,57	6,56	6,54	6,53	6,52	6,50	6,49	6,48	6,46	6,45	6,44	6,43	6,41	6,40	6,39	6,37	6,36	6,35	6,33	24
25	6,86	6,84	6,83	6,82	6,80	6,79	6,78	6,76	6,75	6,73	6,72	6,71	6,69	6,68	6,67	6,65	6,64	6,63	6,61	6,60	25
26	7,13	7,12	7,10	7,09	7,07	7,06	7,05	7,03	7,02	7,00	6,99	6,97	6,96	6,95	6,93	6,92	6,90	6,89	6,88	6,86	26
27	7,41	7,39	7,38	7,36	7,35	7,33	7,32	7,30	7,29	7,27	7,26	7,24	7,23	7,21	7,20	7,18	7,17	7,15	7,14	7,13	27
28	7,68	7,66	7,65	7,63	7,62	7,60	7,59	7,57	7,56	7,54	7,53	7,51	7,50	7,48	7,47	7,45	7,44	7,42	7,40	7,39	28
29	7,96	7,94	7,92	7,91	7,89	7,87	7,86	7,84	7,83	7,81	7,80	7,78	7,77	7,75	7,73	7,72	7,70	7,68	7,67	7,65	29
30	8,23	8,21	8,20	8,18	8,16	8,15	8,13	8,11	8,10	8,08	8,06	8,05	8,03	8,02	8,00	7,98	7,97	7,95	7,93	7,92	30
31	8,50	8,49	8,47	8,45	8,44	8,42	8,40	8,39	8,37	8,35	8,33	8,32	8,30	8,28	8,27	8,25	8,23	8,21	8,20	8,18	31
32	8,78	8,76	8,74	8,73	8,71	8,69	8,67	8,66	8,64	8,62	8,60	8,58	8,57	8,55	8,53	8,51	8,50	8,48	8,46	8,45	32
33	9,05	9,03	9,02	9,00	8,98	8,96	8,94	8,93	8,91	8,89	8,87	8,85	8,84	8,82	8,80	8,78	8,76	8,75	8,73	8,71	33
34	9,33	9,31	9,29	9,27	9,25	9,23	9,22	9,20	9,18	9,16	9,14	9,12	9,10	9,09	9,07	9,05	9,03	9,01	8,99	8,97	34
35	9,60	9,58	9,56	9,54	9,53	9,51	9,49	9,47	9,45	9,43	9,41	9,39	9,37	9,35	9,34	9,31	9,30	9,28	9,26	9,24	35
36	9,88	9,86	9,84	9,82	9,80	9,78	9,76	9,74	9,72	9,70	9,68	9,66	9,64	9,62	9,60	9,58	9,56	9,54	9,52	9,50	36
37	10,15	10,13	10,11	10,09	10,07	10,05	10,03	10,01	9,99	9,97	9,95	9,93	9,91	9,89	9,87	9,85	9,83	9,81	9,79	9,77	37
38		10,40	10,38	10,36	10,34	10,32	10,30	10,28	10,26	10,24	10,22	10,20	10,18	10,15	10,13	10,11	10,09	10,07	10,05	10,03	38
39		10,68	10,66	10,64	10,61	10,59	10,57	10,55	10,53	10,51	10,49	10,46	10,44	10,42	10,40	10,38	10,36	10,34	10,32	10,29	39

Degrés Brix de 11,5 à 22,5		Degrés au polarimètre	Degrés Brix et poids spécifiques correspondants													Degrés au polarimètre
Dixièmes de degrés (polarim.)	0/0 Sucre		11,5 1,0461	12,0 1,0485	12,5 1,0506	13,0 1,0528	13,5 1,0549	14,0 1,0578	14,5 1,0592	15,0 1,0613	15,5 1,0635	16,0 1,0657	16,5 1,0678	17,0 1,0700	17,5 1,0722	
		40°	10,93	10,91	10,89	10,86	10,84	10,82	10,80	10,78	10,76	10,73	10,71	10,69	10,67	40°
0,1°	0,03	41		11,18	11,16	11,14	11,12	11,09	11,07	11,05	11,03	11,00	10,98	10,96	10,94	41
0,2	0,05	42		11,46	11,43	11,41	11,39	11,36	11,34	11,32	11,29	11,27	11,25	11,23	11,20	42
0,3	0,08	43			11,71	11,68	11,66	11,64	11,61	11,59	11,56	11,54	11,52	11,49	11,47	43
0,4	0,11	44			11,98	11,95	11,93	11,91	11,88	11,86	11,83	11,81	11,79	11,76	11,74	44
0,5	0,13	45			12,25	12,23	12,20	12,18	12,15	12,13	12,10	12,08	12,05	12,03	12,01	45
0,6	0,16	46				12,50	12,47	12,45	12,42	12,40	12,37	12,35	12,32	12,30	12,27	46
0,7	0,19	47					12,74	12,72	12,69	12,67	12,64	12,61	12,59	12,56	12,54	47
0,8	0,21	48					13,02	12,99	12,97	12,94	12,91	12,88	12,86	12,83	12,81	48
0,9	0,24	49						13,26	13,23	13,21	13,18	13,15	13,13	13,10	13,07	49
		50°							13,50	13,48	13,45	13,42	13,40	13,37	13,34	50
		51							13,78	13,75	13,72	13,69	13,66	13,64	13,61	51
Degrés Brix de 23,0 à 24,0		52								14,02	13,99	13,96	13,93	13,90	13,88	52
		53								14,29	14,26	14,23	14,20	14,17	14,14	53
		54									14,53	14,50	14,47	14,44	14,41	54
		55									14,80	14,77	14,74	14,71	14,68	55
Dixièmes de degrés (polarim.)	0/0 Sucre	56										15,03	15,00	14,97	14,94	56
		57										15,30	15,27	15,24	15,21	57
		58										15,57	15,54	15,51	15,48	58
		59											15,81	15,78	15,75	59
		60												16,05	16,01	60
0,1°	0,03	61												16,31	16,28	61
0,2	0,05	62													16,55	62
0,3	0,08	63													16,82	63
0,4	0,10	64														64
0,5	0,13	65														65
0,6	0,16	66														66
0,7	0,18	67														67
0,8	0,21	68														68
0,9	0,23	69														69
		70														70
		71														71
		72														72
		73														73
		74														74
		75														75
		76														76
		77														77
		78														78
		79														79
		80														80

TABLE VII DE M. SCHMITZ *(suite)*

Degrés Brix de 11,5 à 22,5 — Dixièmes de Degres (polarim).	0/0 Sucre	Degrés au polarimètre	18,0 — 1,0744	18,5 — 1,0766	19,0 — 1,0788	19,5 — 1,0811	20,0 — 1,0833	20,5 — 1,0855	21,0 — 1,0878	21,5 — 1,0900	22,0 — 1,0923	22,5 — 1,0946	23,0 — 1,0969	23,5 — 1,0992	24,0 — 1,1015	Degrés au polarimètre
		40°	10,64	10,62	10,60	10,58	10,56	10,54	10,52	10,49	10,47	10,45	10,43	10,41	10,38	40°
0,1°	0,03	41	10,91	10,89	10,87	10,85	10,82	10,80	10,78	10,76	10,74	10,71	10,69	10,67	10,65	41
0,2	0,05	42	11,18	11,16	11,13	11,11	11,09	11,07	11,04	11,02	11,00	10,97	10,95	10,93	10,90	42
0,3	0,08	43	11,45	11,42	11,40	11,38	11,35	11,33	11,31	11,28	11,26	11,24	11,21	11,19	11,17	43
0,4	0,11	44	11,71	11,69	11,66	11,64	11,62	11,59	11,57	11,55	11,52	11,50	11,47	11,45	11,42	44
0,5	0,13	45	11,98	11,96	11,93	11,91	11,88	11,86	11,83	11,81	11,78	11,76	11,73	11,71	11,69	45
0,6	0,16	46	12,25	12,22	12,20	12,17	12,15	12,12	12,09	12,07	12,05	12,02	12,00	11,97	11,94	46
0,7	0,19	47	12,51	12,49	12,46	12,44	12,41	12,39	12,36	12,33	12,31	12,28	12,26	12,23	12,21	47
0,8	0,21	48	12,78	12,75	12,73	12,70	12,67	12,65	12,62	12,60	12,57	12,54	12,52	12,49	12,47	48
0,9	0,24	49	13,05	13,02	12,99	12,97	12,94	12,91	12,88	12,86	12,83	12,81	12,78	12,75	12,73	49
		50	13,31	13,29	13,26	13,23	13,20	13,18	13,15	13,12	13,09	13,07	13,04	13,01	12,99	50
		51	13,58	13,55	13,52	13,50	13,47	13,44	13,41	13,39	13,36	13,33	13,30	13,27	13,25	51
Dégrés Brix de 23,0 à 24,0		52	13,85	13,82	13,79	13,76	13,73	13,70	13,68	13,65	13,62	15,59	13,56	13,53	13,51	52
		53	14,11	14,08	14,05	14,03	14,00	13,97	13,94	13,91	13,88	13,85	13,82	13,79	13,77	53
		54	14,38	14,35	14,32	14,29	14,26	14,23	14,20	14,17	14,14	14,11	14,08	14,06	14,02	54
		55	14,65	14,62	14,59	14,56	14,53	14,50	14,47	14,44	14,41	14,38	14,35	14,32	14,29	55
Dixièmes de degrés (polarim).	0/0 Sucre	56	44,91	14,88	14,85	14,82	14,79	14,76	14,73	14,70	14,67	14,64	14,61	14,58	14,55	56
		57	15,18	15,15	15,12	15,09	15,06	15,02	14,99	14,96	14,93	14,90	14,87	14,84	14,81	57
		58	15,45	15,42	15,38	15,35	15,32	15,29	15,26	15,23	15,19	15,16	15,13	15,10	15,07	58
		59	15,71	15,68	15,65	15,62	15,58	15,55	15,52	15,49	15,46	15,42	15,39	15,36	15,33	59
		60	15,98	15,95	15,92	15,88	15,85	15,82	15,78	15,75	15,72	15,69	15,65	15,62	15,59	60
0,1°	0,03	61	16,25	16,21	16,18	16,15	16,11	16,08	16,05	16,01	15,98	15,95	15,91	15,88	15,85	61
0,2	0,05	62	16,52	16,48	16,45	16,41	16,38	16,35	16,31	16,28	16,24	16,21	16,18	16,14	16,11	62
0,3	0,08	63	16,78	16,75	16,71	16,68	16,64	16,61	16,57	16,54	16,51	16,47	16,44	16,40	16,37	63
0,4	0,10	64	17,05	17,01	16,98	16,94	16,91	16,87	16,84	16,80	16,77	16,73	16,70	16,66	16,63	64
0,5	0,13	65	17,32	17,28	17,24	17,21	17,17	17,14	17,10	17,07	17,03	17,00	16,96	16,92	16,89	65
0,6	0,16	66		17,55	17,51	17,47	17,44	17,40	17,37	17,33	17,29	17,26	17,22	17,19	17,15	66
0,7	0,18	67		17,81	17,78	17,74	17,70	17,67	17,63	17,59	17,56	17,52	17,48	17,45	17,41	67
0,8	0,21	68			18,04	18,00	17,97	17,93	17,89	17,86	17,82	17,78	17,74	17,71	17,67	68
0,9	0,23	69			18,31	18,27	18,23	18,19	18,16	18,12	18,08	18,04	18,00	17,97	17,93	69
		70				18,53	18,50	18,46	18,42	18,38	18,35	18,31	18,27	18,23	18,19	70
		71					18,76	18,72	18,68	18,65	18,61	18,57	18,53	18,49	18,45	71
		72					19,03	18,99	18,95	18,91	18,87	18,83	18,79	18,75	18,71	72
		73						19,25	19,21	19,17	19,13	19,09	19,05	19,01	18,97	73
		74						19,52	19,48	19,44	19,40	19,35	19,31	19,27	19,23	74
		75						19,78	19,74	19,70	19,66	19,62	19,57	19,53	19,49	75
		76							20,00	19,96	19,92	19,88	19,84	19,80	19,75	76
		77							20,27	20,22	20,18	20,14	20,10	20,06	20,01	77
		78								20,49	20,45	20,40	20,36	20,32	20,27	78
		79								20,75	20,71	20,66	20,62	20,58	20,54	79
		80									20,97	20,93	20,88	20,84	20,80	80

3) *Dosage de l'eau et du non-sucre*[1]. — Lorsqu'on évapore des liquides sucrés il reste finalement une pâte visqueuse qui retient obstinément les dernières traces d'humidité. Pour obtenir une dessiccation complète il faut introduire dans ce cas des subtances qui divisent le produit; on se sert avantageusement de sable quartzeux calciné, grossier, à arêtes vives et exempt de poussières[2].

Dans une capsule à fond plat on met 20 à 25 gr. de sable et on y joint un agitateur en verre dont la longueur dépasse à peine le diamètre de la capsule; on pèse le tout, on ajoute 10 à 15 gr. de jus et on évapore d'abord la majeure partie de l'eau au bain-marie bouillant, alors on mélange bien le résidu avec le sable en se servant de la baguette de verre et on laisse dessécher complètement à l'étuve à 105° C. L'agitateur reste dans la capsule. D'après la différence de poids on calcule l'eau et la substance sèche o/o de la substance employée. Ce dernier chiffre sert à déterminer le quotient de pureté réel (voir remarque n° 1, page 288).

[On utilise le plus généralement en France des capsules larges (de 7 à 9 cm. de diamètre) qui permettent une dessiccation plus rapide. On doit surtout éviter de mettre un excès de liquide à dessécher pour que le poids de matière sèche ne soit pas trop élevé par rapport à la substance poreuse. Avec de la pierre ponce la matière sèche ne doit pas dépasser le 1/10 du poids de la ponce. Dans certains cas on peut par précaution opérer un essai témoin avec du sucre pur et ce dans les mêmes conditions de dilution et avec le même poids de matière poreuse. On doit, à la fin de la dessiccation, retrouver le poids de sucre pur primitivement pesé.

Pour effectuer cette dessiccation nous conseillons l'emploi de l'étuve construite par ADNET sur les indications de H. PELLET. Cette étuve qui permet de recevoir un grand nombre de capsules est chauffée par un bain de glycérine; ses parois sont recouvertes d'amiante et la flamme est entourée de façon à être à l'abri des courants d'air. On a ainsi avec une dépense de gaz très minime une température constante et régulière dans tout l'intérieur de l'étuve].

4) *Dosage des cendres et des sels*. — Les sels contenus dans les jus sont principalement des sels organiques de potasse, du sulfate et du chlorure de potassium. Par combustion complète du sucre ces deux derniers restent à leur état primitif et les sels organiques donnent une proportion correspondante de carbonate de potasse. Quelquefois on rencontre également des sels organiques de chaux solubles qui par combustion se décomposent de la même manière.

En ce qui concerne l'incinération du sucre lui-même, il n'est pas possible de l'effectuer par simple combustion; les sels de potasse facilement fusibles entourent les petites particules de charbon et on ne peut obtenir par ce procédé une cendre pure exempte de carbone. D'un autre côté le

[1] On comprend par « non-sucre » tous les corps qui outre le sucre et l'eau sont contenus dans les matières sucrées. Leur quantité est égale à la différence obtenue en retranchant de 100 la somme du sucre et de l'eau.

[2] [On peut encore employer la pierre ponce, le verre pilé et le papier-filtre (JOSSE)].

chlorure de potassium volatil à haute température peut donner lieu à des pertes.

Si l'on a des raisons pour ne pas employer la méthode de dosage décrite plus loin en se servant d'acide sulfurique, et si on veut effectuer la combustion sans aucune addition, on évapore une quantité relativement grande de jus dans une capsule de platine et on carbonise le résidu à une température modérée jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz; on humecte le charbon refroidi avec de l'eau et on le broie finement à l'aide d'un pilon. Après addition d'un peu d'eau chaude on porte à l'ébullition, on filtre et on lave plusieurs fois le résidu restant sur le filtre avec de l'eau chaude.

On étale sur une plaque de verre le filtre retiré avec précaution de l'entonnoir, on fait tomber le résidu avec un jet de pissette dans une capsule de platine tarée, on évapore à siccité au bain-marie et on incinère alors à haute température et sans difficulté le charbon lavé, débarrassé des sels de potasse.

On peut aussi introduire directement le filtre et son contenu dans la capsule de platine, incinérer et négliger sans erreur notable la petite quantité de cendres laissées par le filtre. Il reste un résidu blanc que l'on humecte avec quelques gouttes de carbonate d'ammoniaque pour transformer en carbonate de calcium la chaux qui aurait pu être produite par la calcination; on lui ajoute le liquide contenant les sels solubles et on évapore au bain-marie. Le résidu séché à 100° C. est calciné modérément et on le pèse après refroidissement. Si l'opération a été bien conduite le résidu calciné doit être absolument blanc.



Fig. 165. — Capsule pour incinération.

Dans le contrôle de la fabrication on emploie exclusivement à la place de la méthode qui vient d'être décrite l'incinération du produit avec addition d'acide sulfurique concentré. On emploie pour cela de petites capsules de platine ayant la forme indiquée par la figure 165. Ces capsules contiennent environ 15 cm³ d'eau. Le résidu restant dans ces capsules après évaporation de 10 à 20 cm³ de jus est traité par 0 cm³ 5 à 0 cm³ 75 d'acide sulfurique concentré et on mélange soigneusement en se servant d'un petit fil de platine. On essuie ce dernier avec un peu de papier-filtre que l'on met dans la capsule.

On chauffe d'abord doucement sur une flamme puis on porte la capsule avec le charbon, qui est quelquefois fortement boursoufflé, dans un moufle à incinération; ce moufle peut être en platine, mais dans les grandes sucreries il est simplement en argile réfractaire et de grandes dimensions. Pour le chauffage on se sert de brûleurs à gaz, de l'électricité ou à défaut de lampes à alcool à air.

La figure 166 représente un de ces moufles chauffé au gaz; le moufle est en platine, il repose sur des tiges de platine et est entouré de 4 parois

en terre réfractaire. La position inclinée du moufle produit un tirage modéré et par suite une incinération plus rapide.

L'incinération doit être effectuée à une température ne dépassant pas 750° C ; cette température correspond au rouge sombre du moufle. Le résidu de la combustion doit être complètement poreux et ne doit jamais être fondu ou scorifié ; s'il en était autrement la température aurait été trop élevée et les résultats ne seraient pas exacts.

On admet d'après SCHEIBLER que le poids des cendres ainsi obtenu est de 10 o/o plus élevé que si l'on n'avait pas employé d'acide sulfurique, le poids moléculaire des sulfates étant plus élevé que celui des carbonates et des chlorures. On diminue donc le poids trouvé de 1/10. On rapporte le reste à 100 gr. de substance et on obtient ainsi les cendres.

[Il est quelquefois difficile d'obtenir des cendres sulfuriques absolument



Fig. 166. — Moufle en platine.

blanches. Si on désire arriver toujours à ce résultat il suffit d'ajouter 1 à 2 gr. de sucre en poudre. On augmente la dose d'acide sulfurique jusqu'à 2 ou 3 cm^3 ; l'incinération s'effectue sans difficulté.

Cette addition de sucre est indispensable pour les égouts et mélasses aussitôt que la pureté descend au-dessous de 70 à 75[1].

La diminution de 1/10 pour la transformation des cendres sulfatées en cendres directes n'est pas très exacte bien qu'admise partout ; elle est même plus près de 2/10 que de 1/10.

Dans certaines études on doit doser directement les cendres, comme il a été dit, par carbonisation et lavage, et enlever même l'acide carbonique des cendres qui ne provient que des sels organiques divers.]

5) *Dosage du sucre inverti.* — Ce dosage s'effectue suivant la méthode

[1] Note de M. LACOMBE, publiée en 1871-72.

de titrage décrite page 286 pour la betterave. On emploie 10 cm^3 de jus qu'on clarifie avec 10 cm^3 de sous-acétate de plomb, on mélange, on filtre et on introduit 55 cm^3 du liquide filtré dans une fiole de 250 cm^3. Après précipitation du sous-acétate de plomb en excès par addition suffisante de carbonate de soude en solution on remplit la fiole avec de l'eau jusqu'au trait, on mélange et on filtre de nouveau. On emploie pour le titrage 50 cm^3 de ce liquide filtré correspondant à 10 cm^3 de jus.

6) *Détermination de l'alcalinité.* — On détermine l'alcalinité des pro-

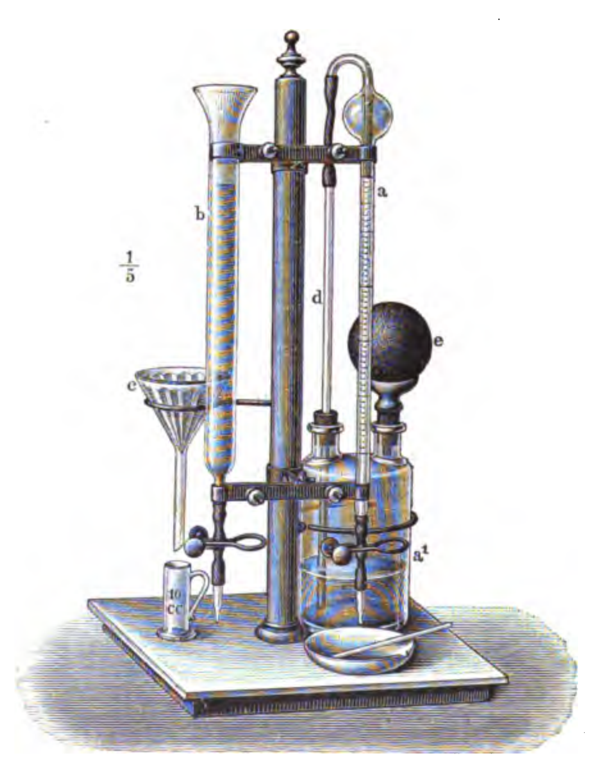


Fig. 167. — Appareil pour la détermination de l'alcalinité.

duits de la fabrication par titrage au moyen d'acide sulfurique titré; le résultat est toujours exprimé en chaux vive (CaO). L'acide titré est préparé de façon à ce que 1 cm^3 neutralise l'alcalinité de 0 gr. 01 de chaux vive[1].

Dans les opérations de contrôle en fabrication on mesure 10 cm^3 de jus clair filtré, on le dilue avec de l'eau dans une capsule de porcelaine et on titre après addition de quelques gouttes de solution alcoolique de phtaléine du phénol[2] jusqu'à ce que la coloration rouge du jus disparaisse.

Le nombre de centimètres cubes d'acide employés donne l'alcalinité cherchée en milligrammes de chaux. Comme ce dosage est très fréquent

[1] 1.000 cm^3 d'acide sulfurique normal dilués avec 1.800 cm^3 d'eau.

[2] 1 gr. de phtaléine du phénol pure dans 500 cm^3 d'alcool à 90°.

dans la fabrication on a avantage à se servir de l'appareil représenté par la figure 167 et qui réunit tout ce qui est nécessaire.

Le flacon *a1* contient l'acide qui par pression sur la poire en caoutchouc *e* vient remplir automatiquement la burette au zéro *a* ; *b* contient la solution de phtaléine du phénol ; *c* sert à la filtration du jus.

[L'emploi de la phtaléine du phénol n'est pas à recommander pour le dosage exact de l'alcalinité dans les produits de la sucrerie.

Ce témoin est influencé par beaucoup de substances, notamment par l'acide carbonique et l'acide sulfureux qui peuvent se dégager et se dégagent des liquides de sucrerie quand on y ajoute l'acide.

Les titrages alcalins sont donc généralement trop faibles et l'écart entre le titrage à la phtaléine et le tournesol comme témoin est parfois notable surtout s'il y a des sulfites.

On peut avoir une alcalinité de 0,20 par litre à la phtaléine, et 0,30 ou 0,35 au tournesol.

On peut également ne trouver aucune alcalinité avec la phtaléine et doser 0,20 ou 0,25 d'alcalinité par litre de jus ou de sirop en utilisant le tournesol.

On doit donc terminer le titrage alcalin dans tous les cas au moyen du papier neutre de tournesol sensible préparé selon les indications de Pellet. Ce papier est préférable à la teinture de tournesol, et il est seul utilisable dans le cas où l'on a des solutions fortement colorées dans lesquelles la phtaléine ne peut servir de témoin].

7) *Dosage de la chaux.* — On peut doser la chaux dans le jus d'après la méthode connue en acidifiant par l'acide acétique et en précipitant par l'oxalate de chaux que l'on détermine ; on opère plus rapidement et d'une façon suffisamment exacte par titrage avec une solution alcoolique de savon[1] dont le titre est déterminé avec une solution de chlorure de baryum donnée[2] (methode Boutron et Boudet).

[1] On dissout 20 gr. de potasse caustique dans environ 25 cm³ d'eau on ajoute 200 cm³ d'alcool et 100 cm³ d'huile d'olive et on chauffe le mélange au bain-marie dans un ballon muni d'un tube refroidisseur jusqu'à saponification complète qu'on reconnaît à ce qu'il est possible de mélanger quelques gouttes du liquide à de l'eau sans produire de trouble. La solution obtenue est versée dans trois litres d'eau et on ajoute une solution de chlorure de calcium tant qu'il se produit un précipité. On filtre ce savon de chaux sur un torchon, on le lave, on exprime l'eau contenue et on broie le savon avec 40 parties de carbonate de potasse en poudre ; on traite à plusieurs reprises le mélange par de l'alcool à 96 o/o dans un ballon avec tube réfrigérant que l'on place au bain-marie chaud. On mélange les extraits et on filtre.

La solution alcoolique de savon ainsi obtenue est diluée suivant les besoins avec de l'alcool à 60 o/o.

[Au lieu d'huile d'olive on peut employer directement du savon blanc de Marseille ou du savon amygdalin officinal (de Ledocte) ; on en pèse 250 gr. qu'on découpe en petits morceaux. On porte au bain-marie après avoir ajouté trois litres d'alcool à 90°, le ballon étant muni d'un tube réfrigérant. Après dissolution et agitation on transvase dans un flacon contenant déjà un litre d'alcool et deux litres d'eau. Mélanger, filtrer et vérifier le titre].

[2] On dissout 0 gr. 436 de chlorure de baryum cristallisé pur et sec dans de l'eau distillée, on complète à un litre. 40 cm³ correspondent à 0 gr. 004 d'oxyde de calcium.

de titrage décrite page 286 pour la betterave. On emploie 10 cm³ de jus qu'on clarifie avec 10 cm³ de sous-acétate de plomb, on mélange, on filtre et on introduit 55 cm³ du liquide filtré dans une fiole de 250 cm³. Après précipitation du sous-acétate de plomb en excès par addition suffisante de carbonate de soude en solution on remplit la fiole avec de l'eau jusqu'au trait, on mélange et on filtre de nouveau. On emploie pour le titrage 50 cm³ de ce liquide filtré correspondant à 10 cm³ de jus.

6) *Détermination de l'alcalinité.* — On détermine l'alcalinité des pro-

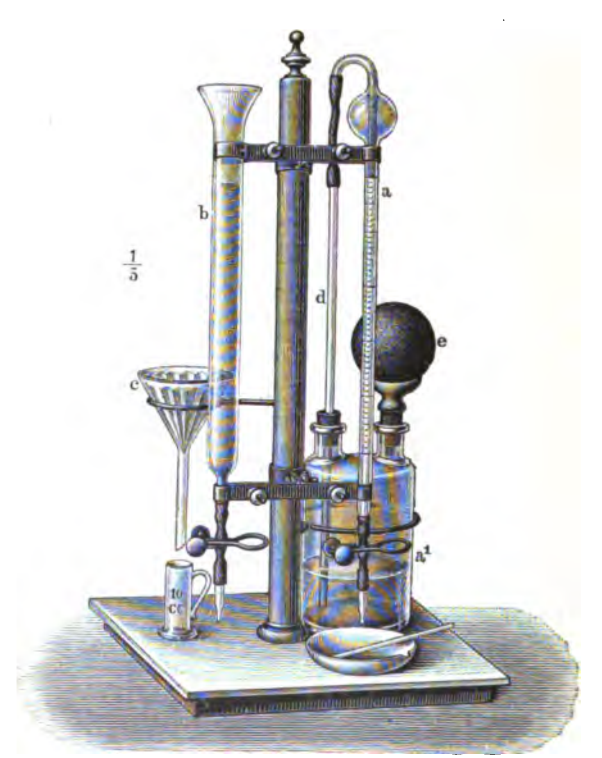


Fig. 167. — Appareil pour la détermination de l'alcalinité.

duits de la fabrication par titrage au moyen d'acide sulfurique titré; le résultat est toujours exprimé en chaux vive (CaO). L'acide titré est préparé de façon à ce que 1 cm³ neutralise l'alcalinité de 0 gr. 01 de chaux vive[1].

Dans les opérations de contrôle en fabrication on mesure 10 cm³ de jus clair filtré, on le dilue avec de l'eau dans une capsule de porcelaine et on titre après addition de quelques gouttes de solution alcoolique de phtaléine du phénol[2] jusqu'à ce que la coloration rouge du jus disparaisse.

Le nombre de centimètres cubes d'acide employés donne l'alcalinité cherchée en milligrammes de chaux. Comme ce dosage est très fréquent

[1] 1.000 cm³ d'acide sulfurique normal dilués avec 1.800 cm³ d'eau.
[2] 1 gr. de phtaléine du phénol pure dans 500 cm³ d'alcool à 90°.

dans la fabrication on a avantage à se servir de l'appareil représenté par la figure 167 et qui réunit tout ce qui est nécessaire.

Le flacon *a*1 contient l'acide qui par pression sur la poire en caoutchouc *e* vient remplir automatiquement la burette au zéro *a* ; *b* contient la solution de phtaléine du phénol ; *c* sert à la filtration du jus.

[L'emploi de la phtaléine du phénol n'est pas à recommander pour le dosage exact de l'alcalinité dans les produits de la sucrerie.

Ce témoin est influencé par beaucoup de substances, notamment par l'acide carbonique et l'acide sulfureux qui peuvent se dégager et se dégagent des liquides de sucrerie quand on y ajoute l'acide.

Les titrages alcalins sont donc généralement trop faibles et l'écart entre le titrage à la phtaléine et le tournesol comme témoin est parfois notable surtout s'il y a des sulfites.

On peut avoir une alcalinité de 0,20 par litre à la phtaléine, et 0,30 ou 0,35 au tournesol.

On peut également ne trouver aucune alcalinité avec la phtaléine et doser 0,20 ou 0,25 d'alcalinité par litre de jus ou de sirop en utilisant le tournesol.

On doit donc terminer le titrage alcalin dans tous les cas au moyen du papier neutre de tournesol sensible préparé selon les indications de Pellet. Ce papier est préférable à la teinture de tournesol, et il est seul utilisable dans le cas où l'on a des solutions fortement colorées dans lesquelles la phtaléine ne peut servir de témoin].

7) *Dosage de la chaux.* — On peut doser la chaux dans le jus d'après la méthode connue en acidifiant par l'acide acétique et en précipitant par l'oxalate de chaux que l'on détermine ; on opère plus rapidement et d'une façon suffisamment exacte par titrage avec une solution alcoolique de savon[1] dont le titre est déterminé avec une solution de chlorure de baryum donnée[2] (methode Boutron et Boudet).

[1] On dissout 20 gr. de potasse caustique dans environ 25 cm³ d'eau on ajoute 200 cm³ d'alcool et 100 cm³ d'huile d'olive et on chauffe le mélange au bain-marie dans un ballon muni d'un tube refroidisseur jusqu'à saponification complète qu'on reconnaît à ce qu'il est possible de mélanger quelques gouttes du liquide à de l'eau sans produire de trouble. La solution obtenue est versée dans trois litres d'eau et on ajoute une solution de chlorure de calcium tant qu'il se produit un précipité. On filtre ce savon de chaux sur un torchon, on le lave, on exprime l'eau contenue et on broie le savon avec 40 parties de carbonate de potasse en poudre ; on traite à plusieurs reprises le mélange par de l'alcool à 96 o/o dans un ballon avec tube réfrigérant que l'on place au bain-marie chaud. On mélange les extraits et on filtre.

La solution alcoolique de savon ainsi obtenue est diluée suivant les besoins avec de l'alcool à 60 o/o.

[Au lieu d'huile d'olive on peut employer directement du savon blanc de Marseille ou du savon amygdalin officinal (de Ledocte) ; on en pèse 250 gr. qu'on découpe en petits morceaux. On porte au bain-marie après avoir ajouté trois litres d'alcool à 90°, le ballon étant muni d'un tube réfrigérant. Après dissolution et agitation on transvase dans un flacon contenant déjà un litre d'alcool et deux litres d'eau. Mélanger, filtrer et vérifier le titre].

[2] On dissout 0 gr. 436 de chlorure de baryum cristallisé pur et sec dans de l'eau distillée, on complète à un litre. 40 cm³ correspondent à 0 gr. 004 d'oxyde de calcium.

Pour le titrage on introduit à l'aide d'une pipette 40 cm^3 de chlorure de baryum (correspondant à 0 gr. 004 d'oxyde de calcium) dans un flacon bouché à l'émeri de 200 cm^3 environ de capacité et jaugé à 100 cm^3. On dilue avec de l'eau distillée jusqu'à ce volume. A l'aide d'une burette ayant la forme ci-contre (fig. 168) et remplie jusqu'au zéro de solution de savon on fait tomber quelques gouttes en inclinant la burette avec précaution ; on ferme le flacon et on agite vigoureusement.

Tant qu'il y a encore du chlorure de baryum pour former un savon de

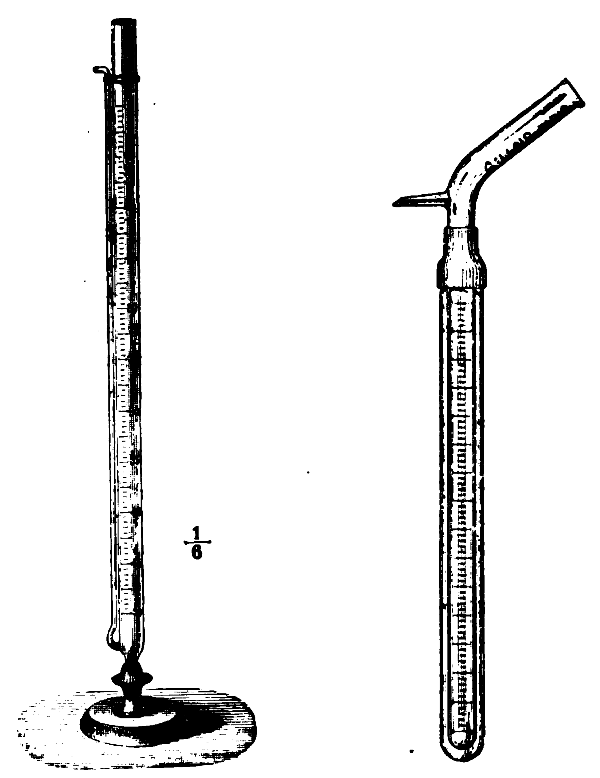


Fig. 168. — Burette pour le dosage de la chaux.

Fig. 169. — Burette Nugues-Pellet.

baryte insoluble il ne se produit pas de mousse par agitation ; quand la décomposition touche à sa fin par suite d'additions répétées de solution de savon il reste après agitation, à la surface du liquide, une mousse qui au début est constituée par de grosses bulles et disparaît alors rapidement; mais à la fin, lorsque tout le chlorure de baryum est décomposé, cette mousse est épaisse et persistante ; elle doit durer au moins cinq minutes pour qu'on puisse considérer la réaction comme terminée.

Quand on a de nombreux essais à faire afin d'éviter les calculs et l'usage des tables on prépare la solution de savon de façon à ce que chaque centi-

timètre cube corresponde à 0 gr. 001 d'oxyde de calcium, de sorte que pour les 40 cm³ de chlorure de baryum employés il faudrait 4 cm³ de solution de savon pour produire la mousse persistante. Si par exemple il n'avait fallu que 1 cm³ 6 de solution primitive de savon, il faudrait diluer ces 1 cm³ 6 à 4 cm³ et par conséquent il faudrait introduire 400 cm³ de la solution de savon dans une fiole de 1 litre en l'amenant à 1 litre par addition d'alcool à 60 o/o (en volume). Avec cette solution on recommence aussitôt le titrage comme il a été décrit précédemment.

[Pour le titrage à la liqueur de savon on peut employer des burettes plus simples que celle dite dite de GAY-LUSSAC et entre autres la burette NUGUES-PELLET (fig. 169) portant deux divisions, d'un côté les degrés hydrotimétriques français, de l'autre une division en centimètres cubes].

Pour effectuer le dosage de la chaux dans les jus, on en prélève 20 cm³ que l'on introduit dans le flacon à agitation, on dilue avec de l'eau distillée jusqu'au trait, on agite et on ajoute goutte à goutte la solution de savon en agitant après chaque addition ; on continue cette opération jusqu'à ce qu'on ait obtenu la mousse fine et persistante.

Le nombre de centimètres cubes de liqueur de savon employés, divisé par 2, donne directement la teneur du jus en oxyde de calcium.



Fig. 170. — Capsule au ruolz pour dissolution.

[Lorsqu'on veut déterminer la chaux dans les jus de sucrerie au moyen de la liqueur hydrotimétrique, il faut tout d'abord s'assurer que le liquide est alcalin ou au moins neutre.

Dans tous les cas, il est recommandé d'ajouter au volume prélevé une ou deux gouttes d'ammoniaque pour avoir un liquide alcalin.

Avec un liquide acide on aurait un résultat inexact.

Si la quantité de liqueur de savon dépasse 20 à 25 divisions pour le volume de liquide pris pour l'analyse, il est utile de renouveler un essai avec un volume moitié moindre des liquides à examiner.

8) *Dosage de l'acide sulfureux dans les jus sulfités. Méthode de* SAILLARD. — Réactifs : Empois d'amidon à 1 gr. pour 100 cm³. Faire bouillir et filtrer.

Liqueur centinormale d'iode ioduré.

Mettre dans un verre 10 cm³ d'iode centinormale et 2 gouttes d'empois d'amidon. A l'aide d'une burette graduée verser goutte à goutte le jus à examiner jusqu'à disparition de la coloration bleue.

Si n est le nombre de centimètres cubes versés, la quantité d'acide sulfureux est donnée par la formule $\frac{0,0032 \times 1.000}{n}$ [1]].

[1] [Le dosage directe par l'iode est quelquefois trop élevé par suite de l'absorption d'une partie de l'iode par les matières organiques étrangères. Aussi est-il bon de faire un essai préalable sur les mêmes jus non sulfités pour déterminer le volume d'iode absorbé par ces substances organiques et le retrancher du volume d'iode trouvé lors de l'essai du produit sulfité].

II. Sirops, masses cuites. — 1) *Détermination du poids spécifique.* — La détermination du poids spécifique des sirops s'effectue à l'aide de l'aréomètre ou du picnomètre. Pour les masses cuites cette détermination est rarement nécessaire ; si l'on désire un chiffre approximatif, on pèse simplement dans les sucreries un grand vase rempli de masse cuite, un seau ou autre récipient analogue et on compare le poids trouvé à celui obtenu en remplissant le même vase d'eau à la même température.

5) *Détermination de la teneur en sucre.* — On pèse 26 gr. (poids nor-

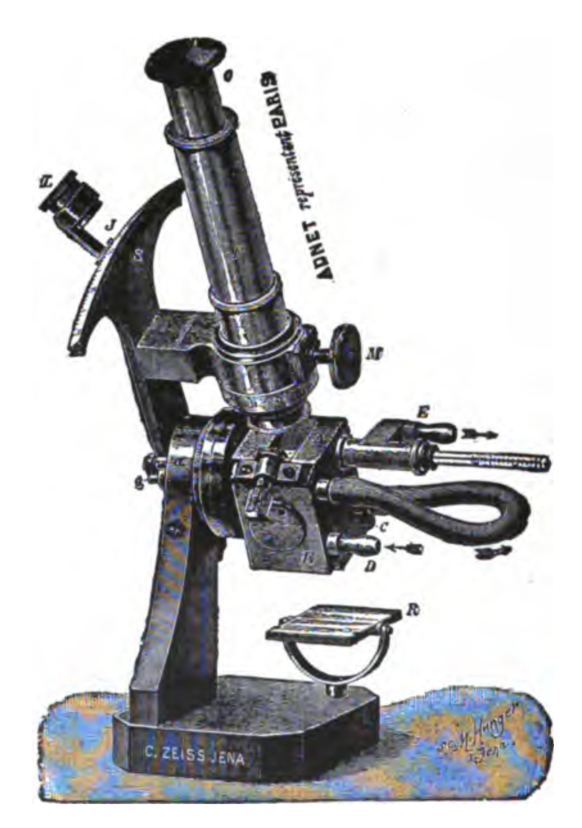


Fig. 171. — Réfractomètre Abbe.

mal) de matière dans une capsule de ruolz de la forme indiquée par la figure 170 et à laquelle correspond une tare spéciale. On dissout ou on dilue d'abord avec un peu d'eau en se servant d'une baguette de verre grosse et courte, puis on fait passer le produit dans une fiole de 100 cm³. Après une addition suffisante de sous-acétate de plomb, on remplit jusqu'au trait, on mélange, on filtre et on polarise.

3) *Dosage de l'eau et du non-sucre.* — On opère une dessiccation analogue à celle qui a été décrite page 297 en ajoutant de la même façon du sable quartzeux calciné ; on emploie 5 à 6 gr. de substance et après les

avoir pesés dans une capsule de porcelaine on les place pendant un quart d'heure dans l'étuve à 100° C. Au bout de ce temps la masse est devenue plus fluide et on y ajoute le sable pour former une masse poreuse et homogène. On sèche alors à 105° C. jusqu'à poids constant.

[Pour faciliter l'incorporation de la matière à la substance poreuse, il est préférable d'ajouter 5 à 6 cm³ d'eau distillée chaude et parfois un peu plus pour bien repartir la matière à dessécher dans la matière inerte; cela facilite beaucoup la dessiccation.

Détermination de la matière sèche au moyen du réfractomètre [1] (fig. 164). — On peut doser la matière sèche dans divers produits de sucrerie tels que masses cuites, mélasses, etc., au moyen du réfractomètre. L'opération est excessivement simple et ne dure environ qu'une minute. Elle donne des résultats exacts à 0,1 o/o près.

Il suffit de placer 2 ou 3 gouttes de sirop entre les prismes de l'instrument, d'amener la croisée des fils sur la limite de la réflexion totale (limite entre la plage claire et la plage sombre) et de lire l'indice de réfraction sur l'échelle, pour obtenir immédiatement la teneur centésimale en eau, en consultant la table ci-après.

Le sucre contenu dans les solutions sucrées pures peut, comme on le sait, être exactement déterminé par l'indice de réfraction. Pour les sirops ordinaires de raffinerie, à l'exception des sirops impurs ou mélasses, l'auteur a trouvé dans l'indice de réfraction une mesure donnant la quantité totale de matières sèches ou ce qui revient au même, l'eau que la substance contient en retranchant de 100 ces matières sèches.

L'eau des masses cuites, sirops cuits ou grains, sucres humides ou visqueux, peut être rapidement déterminée.

On n'a pas l'intention de décrire ici le réfractomètre d'Abbe : cependant il semble utile d'en signaler quelques-uns des points les plus importants pour ce but spécial.

L'instrument doit être employé dans un local dont la température sera voisine de 20°. Pendant l'opération, les prismes seront maintenus à cette température par un courant d'eau.

Dans le cas de l'analyse de sirops, on place quelques centimètres cubes de l'échantillon dans une petite capsule de nickel ou d'aluminium munie d'un couvercle. La température du sirop est rapidement portée à 20° exactement en plaçant la capsule dans l'eau froide ou l'eau chaude. Un thermomètre précis sert à remuer le liquide.

Le cube formé par les prismes étant ouvert, on rend la surface démasquée du prisme voisin de la lunette horizontale en inclinant le secteur et en tournant l'alidade; on place 2 ou 3 gouttes de sirop sur cette surface, à l'aide de la boule du thermomètre, puis on ramène le second prisme en place, on l'assujettit bien à l'aide de la fermeture et on redresse le secteur.

La croisée des fils est amenée sur la limite, puis on fait la lecture d'après les indications du catalogue de Zeiss (pages 3 et 4). On fait trois

[1] Extrait d'un article de Hugh Main, du *Sugar Cane*.

lectures, on prend la moyenne et on déduit la teneur centésimale en eau au moyen de la table.

Les sirops très concentrés ou contenant des cristaux, les masses cuites, exigent une dissolution dans une quantité connue d'eau avant la détermination de l'indice. On tare un creuset de nickel de 5 cm. de diamètre, 4 cm. 5 de profondeur, muni d'un agitateur de verre. On pèse 10 gr. de masse cuite, on ajoute ensuite 10 cm³ d'eau distillée chaude et on facilite la solution des cristaux au moyen d'un chauffage léger, si cela est nécessaire. Après refroidissement à la température ambiante, le creuset est pesé de nouveau et on obtient, par différence de poids, l'eau ajoutée ; on amène rapidement comme ci-dessus la température du sirop à 20° et on fait la lecture au réfractomètre.

On calcule la teneur centésimale en eau initiale de la manière suivante :

Eau + Masse cuite employée	20 gr.
Masse cuite employée	10 gr.
Eau ajoutée	10 gr.

Le mélange a donné 55 o/o d'eau au réfractomètre. Par conséquent dans 20 gr. du mélange il y a :

$$\frac{55}{100} \times 20 = 11 \text{ gr. Eau.}$$

Et comme sur	11 gr. d'eau du mélange
on avait ajouté	10 gr.
Il y avait	1 gr. d'eau initiale dans la masse cuite,
c'est-à-dire	10 o/o.

Après chaque opération, les prismes sont nettoyés avec quelques petits morceaux de papier à filtrer mouillé et ensuite essuyés avec un linge de toile douce].

D'après la teneur en sucre et le degré Brix ou la substance sèche, on calcule, comme on l'a dit précédemment, le quotient de pureté apparent ou réel de la substance étudiée.

4) *Dosage des cendres.* — Cette détermination s'effectue comme dans le cas du jus (page 297).

5) *Dosage du sucre inverti.* — Lorsqu'en faisant bouillir la solution aqueuse clarifiée par le sous-acétate de plomb (liqueur de polarisation) avec de la liqueur de Fehling on a constaté la présence de sucre inverti par suite de la formation d'un précipité rouge d'oxydule de cuivre et si le dosage quantitatif est nécessaire on opère de la façon suivante :

On pèse 55 gr. de substance dans une capsule en ruolz, on dissout et on transvase dans une fiole de 250 cm³. Après la clarification ordinaire par le sous-acétate de plomb on complète jusqu'au trait avec de l'eau, on mélange et on filtre.

TABLE VIII

pour la détermination de l'eau dans les solutions sucrées au moyen du réfractomètre d'Abbe

Indice de réfraction à 20°	Eau 0/0	Indice de réfraction à 20°	Eau 0/0	Indice de réfraction à 20°	Eau 0/0	Indice de réfraction à 20°	Eau 0/0	Indice de réfraction à 20°	Eau 0/0
1,3330	100	1,3412	94,2	1,3500	88,4	1,3594	82,6	1,3691	76,8
1,3331	99,9	1,3414	94,1	1,3502	88,3	1,3596	82,5	1,3692	76,7
1,3333	99,8	1,3415	94	1,3503	88,2	1,3597	82,4	1,3694	76,6
1,3334	99,7	1,3417	93,9	1,3505	88,1	1,3599	82,3	1,3696	76,5
1,3336	99,6	1,3418	93,8	1,3507	88	1,3600	82,2	1,3697	76,4
1,3337	99,5	1,3420	93,7	1,3508	87,9	1,3602	82,1	1,3699	76,3
1,3338	99,4	1,3421	93,6	1,3510	87,8	1,3604	82	1,3701	76,2
1,3340	99,3	1,3423	93,5	1,3511	87,7	1,3605	81,9	1,3703	76,1
1,3341	99,2	1,3424	93,4	1,3513	87,6	1,3607	81,8	1,3704	76
1,3343	99,1	1,3426	93,3	1,3515	87,5	1,3609	81,7	1,3706	75,9
1,3344	99	1,3427	93,2	1,3516	87,4	1,3610	81,6	1,3708	75,8
1,3345	98,9	1,3429	93,1	1,3518	87,3	1,3612	81,5	1,3709	75,7
1,3347	98,8	1,3430	93	1,3519	87,2	1,3614	81,4	1,3711	75,6
1,3348	98,7	1,3432	92,9	1,3521	87,1	1,3615	81,3	1,3713	75,5
1,3350	98,6	1,3433	92,8	1,3522	87	1,3617	81,2	1,3714	75,4
1,3351	98,5	1,3435	92,7	1,3524	86,9	1,3619	81,1	1,3716	75,3
1,3352	98,4	1,3436	92,6	1,3526	86,8	1,3620	81	1,3718	75,2
1,3354	98,3	1,3438	92,5	1,3527	86,7	1,3622	80,9	1,3719	75,1
1,3355	98,2	1,3439	92,4	1,3529	86,6	1,3624	80,8	1,3721	75,
1,3357	98,1	1,3441	92,3	1,3530	86,5	1,3625	80,7	1,3723	74 9
1,3358	98	1,3442	92,2	1,3532	86,4	1,3627	80,6	1,3725	74,8
1,3359	97,9	1,3444	92,1	1,3533	86,3	1,3629	80,5	1,3726	74,7
1,3361	97,8	1,3445	92	1,3535	86,2	1,3630	80,4	1,3728	74,6
1,3362	97,7	1,3447	91,9	1,3537	86,1	1,3632	80,3	1,3730	74,5
1,3364	97,6	1,3448	91,8	1,3538	86	1,3634	80,2	1,3732	74,4
1,3365	97,5	1,3450	91,7	1,3540	85,9	1,3635	80,1	1,3733	74,3
1,3366	97 4	1,3451	91,6	1,3541	85,8	1,3637	80	1,3735	74,2
1,3368	97,3	1,3453	91,5	1,3543	85,7	1,3639	79,9	1,3737	74,1
1,3369	97,2	1,3454	91,4	1,3545	85,6	1,3640	79,8	1,3739	74,
1,3371	97,1	1,3456	91,3	1,3546	85,5	1,3642	79,7	1,3741	73,9
1,3372	97	1,3457	91,2	1,3548	85,4	1,3644	79,6	1,3742	73,8
1,3373	96,9	1 3459	91,1	1,3549	85,3	1,3645	79,5	1,3744	73,7
1,3375	96,8	1,3460	91	1,3551	85,2	1,3647	79,4	1,3746	73,6
1,3376	96 7	1,3462	90,9	1,3552	85,1	1,3649	79,3	1,3748	73,5
1,3378	96,6	1,3463	90,8	1,3554	85	1,3650	79,2	1,3749	73,4
1,3379	96,5	1,3465	90,7	1,3556	84,9	1,3652	79,1	1,3751	73,3
1,3380	96,4	1,3466	90,6	1,3557	84,8	1,3654	79	1,3753	73,2
1,3382	96,3	1,3468	90,5	1,3559	84,7	1,3655	78,9	1,3755	73,1
1,3383	96,2	1,3469	90,4	1,3561	84,6	1,3657	78,8	1,3757	73
1,3385	96,1	1,3471	90,3	1,3562	84,5	1,3659	78,7	1,3758	72,9
1,3886	96	1,3472	90,2	1,3564	84,4	1,3661	78,6	1,3760	72,8
1,3387	95,9	1,3474	90,1	1,3566	84,3	1,3662	78,5	1,3762	72,7
1,3389	95,8	1,3475	90	1,3567	84,2	1,3664	78,4	1,3764	72,6
1,3390	95,7	1,3477	89,9	1,3569	84,1	1,3666	7,83	1,3766	72,5
1,3392	95,6	1,3478	89,8	1,3571	84	1,3667	78,2	1,3767	72,4
1,3393	95,5	1,3480	89,7	1,3572	83,9	1,3669	78,1	1,3769	72,3
1,3394	95,4	1,3481	89,6	1,3574	83,8	1,3671	78	1,3771	72,2
1,3396	95,3	1,3483	89,5	1,3576	83,7	1,3672	77,9	1,3773	72,1
1,3397	95,2	1,3484	89,4	1,3577	82,6	1,3674	77,8	1,3774	72
1,3399	95,1	1,3486	89,3	1,3579	83,5	1,3676	77,7	1,3776	71,9
1,3400	95	1,3488	89,2	1,3581	83,4	1,3677	77,6	1,3778	71,8
1,3402	94,9	1,3489	89,1	1,3582	83,3	1,3679	77,5	1,3780	71,7
1,3403	94,8	1,3491	89	1,3584	83,2	1,3681	77,4	1,3782	71,6
1,3405	94,7	1,3492	88,9	1,3586	83,1	1,3682	77,3	1,3783	71,5
1,3406	94,6	1,3494	88,8	1,3587	83	1,3684	77,2	1,3785	71,4
1,3408	94,5	1,3496	88,7	1,3589	82,9	1,3686	77,1	1,3787	71,3
1,3409	94,4	1,3497	88,6	1,3591	82,8	1,3687	77	1,3789	71,2
1,3411	94,3	1,3499	88,5	1,3592	82,7	1,3689	76,9	1,3790	71,1

10 cm³ de liquide filtré contiennent 2 gr. de la substance pesée.

Le filtrat ainsi obtenu sert à précipiter la liqueur de Fehling, mais auparavant on détermine à l'aide du procédé *b*, page 322 la quantité de substance à employer. En général pour la précipitation, dans le cas de faibles teneurs (jusqu'à 1 o/o), on prend 50 cm³ de liqueur filtrée (= 10 gr. de substance) et on se sert pour le calcul de la table IX (page 323 ; pour les teneurs élevées dépassant 1 o/o on précipite la quantité déterminée par l'essai préliminaire et on emploie la table X (page 325) en opérant comme il est indiqué dans l'exemple cité à cet endroit[1].

6) *Dosage du raffinose.* — Si l'on doit rechercher le raffinose, ce qui est rare dans les fabriques de sucre de betterave mais plus fréquent dans le travail des mélasses dont on extrait du sucre, il faut exécuter une polarisation après inversion comme cela est indiqué page 250.

Le calcul du saccharose et du raffinose est effectué à l'aide des deux formules déjà citées à cet endroit :

$$Z = \frac{(0,5124 \times P) + J}{0,839};$$

$$R = \frac{P - Z}{1,852},$$

dans lesquelles :

Z représente la teneur en saccharose ;

P la polarisation avant inversion ;

J la polarisation (doublée à cause de la dilution) après inversion ;

R la teneur cherchée en raffinose.

S'il s'agit de déterminer la teneur en saccharose en présence d'autres matières optiquement actives, on effectue le calcul à l'aide de la formule de Clerget (page 250).

$$Z = \frac{100 \times S}{132,66} \text{ ou } Z = 0,7538 \times S,$$

dans laquelle Z représente la teneur vraie en saccharose et S la diminution totale de la rotation.

Lorsqu'on se trouve simultanément en présence de raffinose et de grandes quantités de sucre inverti la polarisation après inversion est insuffisante.

En plus il est nécessaire de déterminer encore la proportion de sucre inverti contenu dans la solution primitive et de déterminer le sucre total

[1] Si la présence de quantités tres notables de sucre inverti a rendu nécessaire le dosage du saccharose par la méthode d'inversion optique décrite à 1 c. (page 321) les nombres obtenus permettent de calculer d'une façon très approchée la quantité J de sucre inverti contenu. On se sert pour cela de la formule $J = \frac{(z - P) \times 100}{32,66}$ dans laquelle *z* est la quantité trouvée de saccharose, P la polarisation directe à 20° C.

Au sujet du nombre 32,66 = [42,66 — (0,5 × T)], voir page 250.

dans la solution invertie servant à la polarisation après inversion. Le calcul s'effectue d'après les formules de BAUMANN[1] :

$$1)\qquad Z = \frac{584{,}06 \times Cu - (J \times F^{II})}{0{,}9491 \times F^{I} + 0{,}3266 \times F^{II}};$$

$$2)\qquad R = 1{,}053 \times J + 0{,}344 \times Z.$$

dans lesquelles Z représente la teneur en sucre total (c'est-à-dire en saccharose et en sucre inverti préexistant calculés ensemble en saccharose), R la teneur en raffinose anhydre, Cu la quantité de cuivre obtenue dans la détermination du sucre total, J la polarisation après inversion, F^{I} le facteur de réduction du saccharose et F^{II} le facteur de réduction du raffinose.

Les facteurs F^{I} et F^{II} se trouvent en se servant des tables[2] pour le calcul de la teneur en raffinose[3] et en saccharose et en divisant le nombre de milligrammes de cuivre par le nombre correspondant pour le raffinose ou le saccharose. Comme les valeurs de ces facteurs ne décroissent que très lentement pour les quantités habituelles de 150 à 200 mgr. de cuivre, on peut utiliser les formules simplifiées suivantes, de sorte qu'il n'y a pas besoin de calculer les facteurs dans chaque cas.

Cu =	Z =	
150 milligrammes	$248{,}1 \times Cu - 0{,}605 \times J$	$R = 1{,}054 \times J + 0{,}344 \times Z$
160 —	$248{,}4 \times Cu - 0{,}604 \times J$	
170 —	$248{,}7 \times Cu - 0{,}604 \times J$	
180 —	$249{,}2 \times Cu - 0{,}604 \times J$	
190 —	$250 \times Cu - 0{,}604 \times J$	

Exemple. — 13 gr. de sirop provenant d'une fabrique extrayant le sucre de la mélasse sont invertis. La solution étendue à 100 cm³ est polarisée à 20° C. et donne (calculé par rapport au poids normal) — 8°5 (J). 50 cm³ de cette solution servent pour la détermination du sucre total et donnent 184 mgr. de cuivre pour 0 gr. 1625 de substance. Le dosage du sucre inverti dans 2 gr. de la substance primitive d'après la méthode de HERZFELD ou celle de MEISSL et HILLER[4] donne 250 mgr. de cuivre.

Si l'on introduit ces chiffres dans les formules simplifiées on trouve :

$Z = 249{,}2 \times 0{,}184 - 0{,}604 \times (-8{,}5) = 50{,}98$ o/o de sucre total (calculé en saccharose).

$R = 1{,}053 \times (-8{,}5) + 0{,}344 \times 50{,}98 = 8{,}58$ o/o de raffinose[5].

[1] BAUMANN, *Zeitschrift. d. Ver. f. Zuckerindustrie*, 1898, p. 779.
[2] BAUMANN, *Zeitschr. d. Ver. f. Zuckerindustrie* 1898, p. 779.
[3] BAUMANN, *Zeitschrift. d. Ver. f. Zuckerindustrie*, 1898, p. 779 ; FRUHLING, *Anleitung*, 6e édition, 1903, pp. 156 et 157.
[4] Voir page 325.
[5] Les facteurs F_I et F_{II} se calculeraient comme suit d'après les tableaux indiqués ci-dessus.

$$F_I = \frac{184}{93{,}1} = 1{,}977, \qquad F_{II} = \frac{183{,}6}{130} = 1{,}412.$$

Ces deux valeurs introduites dans les formules de la page 311 donneraient après calcul 51,02 o/o de sucre total et 6,59 o/o de raffinose, valeurs qui concordent de très près avec celles fournies par les formules simplifiées.

La teneur primitive du sirop en sucre inverti se calcule d'après la quantité trouvée de 250 mgr. de cuivre en se servant de la formule donnée page 324 (dans laquelle on remplacera Pol. par le nombre 50,98 trouvé pour le sucre total) et de la table X correspondante; on trouve 6,58 o/o. Cette quantité est naturellement comprise dans la quantité trouvée pour le sucre total; en la multipliant par 0,95 on la transforme en saccharose = 6,25 et on la retranche du sucre total : 50,98 — 6,25 = 44,73.



Fig. 172. — Colorimètre Stammer.

Le sirop contient donc :
44,73 o/o de saccharose,
8,58 o/o de raffinose,
6,25 o/o de sucre inverti.

Le dosage exact du saccharose dans ces produits complexes est toujours douteux, et l'incertitude croit avec l'impureté du produit.

7) *Détermination de l'alcalinité.* — Elle s'effectue comme dans le cas du jus en employant 10 gr. de substance et en diluant avec de l'eau distillée.

8) *Dosage de la chaux.* — Ce dosage s'effectue également d'après le procédé indiqué pour le jus en se servant de solution de savon titré. On emploie 5 ou 10 cm³ de sirop.

9) *Détermination de la coloration.* — Pour déterminer la coloration des différents produits et pour évaluer la purification obtenue dans la fabrication on se sert du colorimètre de Stammer dont le principe repose sur la comparaison entre la couleur du produit à essayer et une couleur normale invariable.

La figure 172 représente ce colorimètre dont nous empruntons la description et le mode d'emploi au livre de Stammer[1].

Le colorimètre vu en avant se compose des parties suivantes :

Le tube large I dans lequel on met le jus (fermé à la partie inférieure

[1] Stammer, *Zuckerfabrication,* 2e édition 1887, p. 747.

par un disque de verre et ouvert à la partie supérieure), est muni latéralement d'une sorte d'entonnoir pour verser et vider le liquide. Il est fixé à un support à l'aide de deux vis et peut s'enlever facilement pour le nettoyage, etc.

Le tube mesureur III fermé à la partie inférieure par un disque de verre est mobile à l'intérieur du tube I.

Le tube II ouvert à la partie inférieure est recouvert à la partie supérieure d'un verre coloré ; il est fixé solidement au moyen de deux anneaux à vis, mais on peut l'enlever facilement avec la plaque de glissement qui permet ainsi que d'autres pièces de faire mouvoir verticalement les tubes accouplés II et III.

On lit la valeur du déplacement sur une échelle graduée en millimètres et dont on peut encore évaluer les fractions.

Le verre du tube II se compose de deux verres colorés de la même façon et disposés l'un sur l'autre; la coloration ainsi obtenue constitue la coloration dite normale que l'on désigne par le nombre 100. L'instrument est en outre muni de deux verres colorés simples qui peuvent être employés à la place du verre normal ou en même temps que celui-ci ; on obtient ainsi la couleur demi-normale, une fois et demie normale ou bi-normale suivant que l'on a affaire à des liquides très clairs ou très foncés.

L'instrument est de plus muni d'un dispositif optique V qui fait paraître les deux champs visuels également ou inégalement colorés sous formes de deux demi-cercles juxtaposés (comme dans les polarimètres) et d'un miroir blanc mat qui réfléchit la lumière régulièrement diffusée de bas en haut sous un angle convenable dans les tubes II et III.

On place l'instrument vis-à-vis de la lumière et on donne au miroir une inclinaison telle, qu'en regardant par l'oculaire, le verre coloré étant enlevé, le champ visuel des deux tubes paraisse clair. On pose alors le tube coloré et sa monture sur le tube II et dans le tube I on verse le liquide dont on doit mesurer la coloration et qui doit être absolument clair (s'il présente le moindre trouble il faut le filtrer sur un double filtre). Les tubes I et III doivent être parfaitement fermés au moyen de leurs disques de verre et de leur bonnette (il est bon de graisser avec un peu de suif la partie fileté de celles-ci).

On fait alors mouvoir les tubes accouplés II et III jusqu'à ce que la coloration de la couche liquide qui se trouve entre les disques de verre formant le fond des tubes I et III corresponde à celle du verre coloré tout en observant de haut en bas à la lumière réfléchie par le miroir à travers les tubes.

Le point zéro de l'échelle correspond naturellement au contact immédiat des disques des tubes I et III ; mais ce contact ne peut avoir lieu à cause de la bonnette qui maintient le disque du tube III et pour cette raison on ne peut faire descendre ce dernier tout à fait au zéro de l'échelle. Si pour la fermeture on emploie une rondelle de caoutchouc, il faut la placer entre le verre et la bonnette et non entre le verre et le tube à

moins qu'elle soit suffisamment mince pour que son épaisseur puisse être négligée.

On lit ensuite sur l'échelle qui se trouve derrière l'instrument le niveau du tube III ou la hauteur de la couche liquide. Il est bon de recommencer plusieurs fois l'opération et de prendre la moyenne des lectures.

Comme la coloration du liquide est en raison inverse de l'épaisseur de la couche qui est nécessaire pour produire une coloration déterminée, exprimée ici par le nombre 100, on obtient la coloration du liquide en divisant 100 par le nombre de millimètres lus sur l'échelle.

Le nettoyage de l'instrument est facile. Si l'on doit effectuer plusieurs opérations à la suite l'une de l'autre, il suffit, après avoir jeté la solution essayée, de rincer le tube avec le liquide à observer. Si non on enlève les vis des anneaux qui retiennent le tube II, on enlève ce dernier avec le tube III et l'on peut alors nettoyer facilement les tubes I et III. Quand on emploie de l'eau distillée il n'est pas utile d'essuyer les tubes. S'il est nécessaire, on peut enlever facilement les disques de verre, ainsi que les pièces qui réunissent les tubes II et III et la plaque de laiton.

On exécute l'essai de la façon suivante : on dissout une quantité connue de matière (10, 15 ou 20 gr.) dont on a effectué auparavant la polarisation, et on détermine la coloration de la solution.

Le nombre trouvé est rapporté à 100 parties de sucre (en poids) ou au brix.

Si l'on veut par exemple déterminer la décoloration produite par une filtration, on amènera d'abord les deux jus à une densité déterminée (environ 10° Brix) ; si pour le jus non filtré on a lu 12 et pour le jus filtré 38, la coloration du premier serait $\frac{100}{12} = 8,33$ et celle du second $\frac{100}{38} = 2,63$; par conséquent on a éliminé par filtration 68,7 o/o de la matière colorante (ce dernier chiffre est calculé de la façon suivante : $8,33 - 2,63 = 5,7$ et $\frac{8,3}{5,7} = \frac{100}{x}$).

Si l'on a à examiner des jus dont la coloration est trop foncée pour pouvoir être comparée avec celle du verre normal (2 disques colorés) on essaie avec le verre bi-normal (4 disques) ou bien on dilue les jus au double, au quadruple, au décuple de leur volume. Les nombres lus sur l'appareil seront par suite de la dilution divisé par 2, 4 ou 10 et on divisera 100 (ou 200 si on emploie le verre bi-normal) par le nombre ainsi obtenu.

[*Le colorimètre* Josse *et la colorie.* — Cet appareil, spécial pour les produits de sucrerie, se compose d'un verre teinté dégradé régulièrement, l'une des extrémités étant 50 fois plus colorée que l'autre ; du côté le plus faiblement teinté il y a une petite plage constituant le zéro. Entre 1 et 50 il y a toute l'échelle des teintes par unité.

Une cuvette en cristal dans laquelle on verse le liquide permet d'examiner celui-ci sur une épaisseur de 5 centimètres.

Deux fentes pratiquées dans un écran permettent d'examiner respectivement le liquide et le verre coloré. On déplace ce dernier pour arriver à l'égalité de teinte. On lit le nombre correspondant supposons 27. La coloration du liquide examiné sera de 27 colories. On rapporte ce nombre tout d'abord au litre ou à 100 gr. de produit suivant la nature de ce dernier, puis finalement à 100 gr. de sucre. On dilue plus ou moins suivant la coloration du liquide à essayer.

On peut donc étudier ainsi tous les produits de l'usine et comparer leur coloration d'après les colories trouvées pour chacun d'eux.

Colorimètre Pellet-Demichel. — Cet appareil (fig. 173) permet de déterminer la coloration de produits très clairs; le liquide placé dans un tube polarimétrique est examiné sous une grande épaisseur. Les liquides

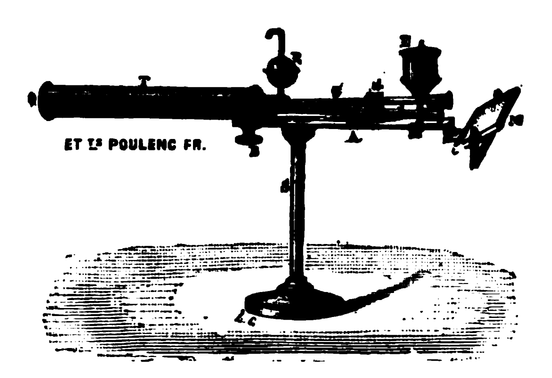


Fig. 173. — Colorimètre Pellet-Demichel.

trop foncés sont amenés par dilution à une coloration moindre, sensible à l'appareil.

Colorimètre Ph. Pellin (fig. 174 et 175). — L'œil ne pouvant bien comparer entre elles que les intensités de lumière de même couleur, on prend comme *liquide normal* une solution tirée des *mêmes substances colorantes* qui sont contenues dans le *liquide à étudier*.

Un miroir à deux surfaces M, porté par le socle de l'instrument et qu'on peut incliner à volonté permet d'éclairer également par de la lumière réfléchie ou diffusée, les deux couches liquides qu'il s'agit de comparer. Ces couches sont contenues dans deux godets CC′ à axe vertical dont le fond est fermé par deux glaces planes. Afin de faire varier à volonté l'épaisseur des colonnes de liquide que la lumière doit traverser, on a placé dans les récipients CC′ deux plongeurs cylindriques TT′ composés de deux cylindres massifs en verre avec les faces supérieures et inférieures planes et parallèles.

Ces deux plongeurs peuvent être amenés par leur face inférieure en contact avec le fond en glace des récipients à liquides CC′ ce qui donne le

zéro, et ils peuvent en être éloignés plus ou moins en faisant glisser les bras horizontaux qui les supportent dans deux fentes verticales de la platine fixée sur le socle de l'instrument. Une graduation en millimètres et vernier au 1/10 permet de mesurer avec précision la quantité dont on déplace les plongeurs T et T'.

Des verres colorés identiques peuvent être disposés au-dessous des



Fig. 174. — Colorimètre Ph. Pellin.

parallélipipèdes PP' pour modifier au besoin la teinte du liquide à étudier.

Ces deux parallélipipèdes en verre sont destinés à recevoir les faisceaux de lumière qui sortent des plongeurs et à les ramener au contact par deux réflexions intérieures.

Les deux faisceaux en contact sont observés ensuite au moyen d'une petite lunette située au-dessus des parallélipipèdes réflecteurs.

On fait varier l'épaisseur de la couche liquide à étudier d'une façon analogue à celle employée pour le calorimètre Stammer.

10) *Dosage de l'acide sulfureux.* — Voir le dosage de l'acide sulfureux dans les jus sulfités (p. 303).

11) *Détermination du sucre en cristaux contenu dans les masses cuites. Procédé de* H. Pellet *et emploi de la turbine* Sourdat. — 1° Bien mélanger la masse cuite ou le sucre à lessiver ;

2° Peser 200, 350 ou 500 gr. de masse cuite pour des paniers ayant respectivement 14, 18 ou 20 cm de diamètre.

Ce poids peut varier avec la richesse des masses cuites en cristaux.

En général il faut s'arranger pour n'avoir que 100 à 125 gr. 150 à 175 gr., 200 à 275 gr. de cristaux dans des paniers de 14, 18 ou 20 cm.

On pèse sur une balance de 2 à 5 kg. sensible à quelques décigrammes et on utilise un vase en fer-blanc d'un litre avec le bec largement évasé.

3° Ajouter autant d'une solution sucrée saturée de sucre à froid, que de masse cuite pesée. Un excès ne nuit pas, au contraire. Pour certaines masses cuites en mettre plus.

4° Délayer le tout pendant quelques minutes jusqu'à ce que les cristaux de sucre paraissent bien séparés de l'égout ; ne pas craindre d'agiter car la réussite totale de l'opération dépend de cette première manipulation.

5° Mettre la turbine en marche lente et verser le mélange de cuite et de clairce saturée. Le panier de la turbine étant formé d'une toile correspondant à la moyenne des toiles usitées en sucrerie, laisse passer l'égout et les cristaux de sucre fin non retenus en fabrique.

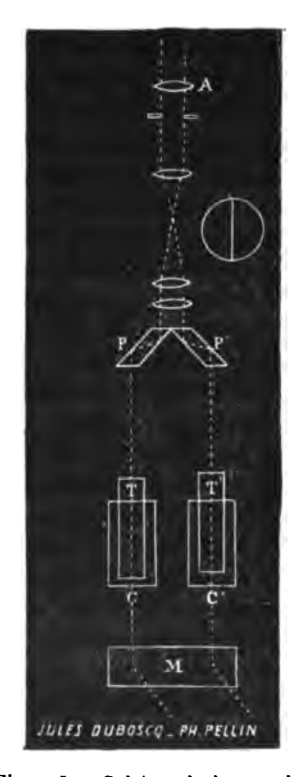


Fig. 175. — Schéma de la marche des rayons lumineux dans le colorimètre Ph. Pellin.

6° Quand toute la matière a été introduite dans la turbine et le vase nettoyé à l'aide de la clairce écoulée et en s'aidant aussi de la raclette de caoutchouc, on tourne plus rapidement en observant la masse à l'intérieur du panier, qui ne doit pas s'élever plus haut que les 2/3 de la toile métallique. Augmenter la vitesse au fur et à mesure que le sucre blanchit (fig. 176).

7° Verser alors 50 cm³ de la clairce n° 2 à l'aide d'un vase en fer blanc muni d'un cône plein terminé en pointe et amenant la clairce au centre du panier. On cherche à répandre cette clairce sur l'arbre pour lessiver le sucre sur toute la hauteur.

On renouvelle l'opération avec 50 cm³ de chacune des autres clairces nos 3, 4, 5 et 6, dont la préparation est indiquée ci-après.

8° Si l'on est installé pour cela, envoyer de l'air chaud dans la turbine en mouvement en allumant l'alcool mis dans une capsule placée en bas du tube courbe et par un soufflet ordinaire mis à l'extrémité libre de ce tube.

9° Enlever le support de l'axe de la turbine, retirer le panier et son arbre. Mettre la virole protectrice pour empêcher le sucre de passer à travers les trous des vis du fond.

10° Enlever l'arbre et la poulie en dévissant les quatre vis situés au-dessous du panier, et ce par le système dit à baïonnette.

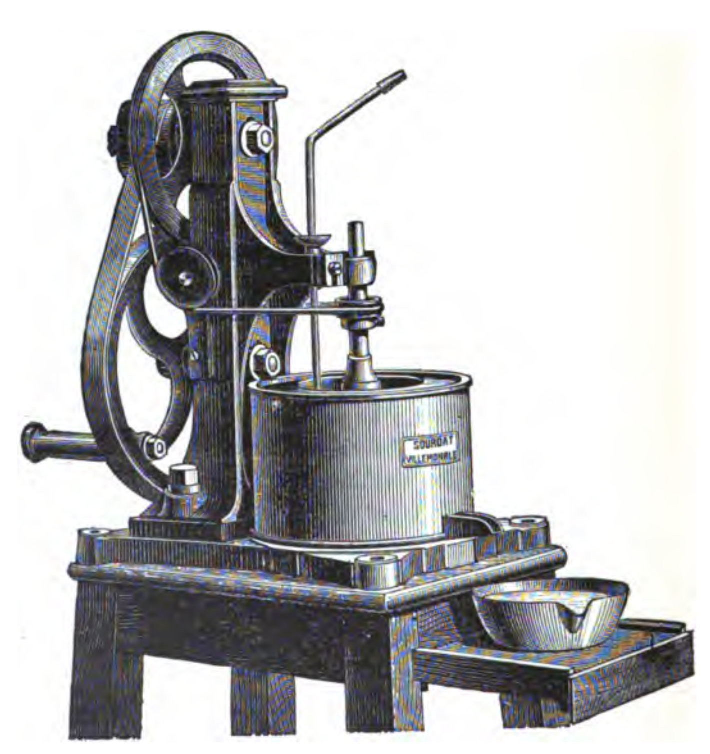


Fig. 176. — Turbine Sourdat.

11° Retirer la couronne du panier et peser le tout.

On a le poids du sucre humide.

Après quelques essais et si on a employé pour finir de l'alcool à 95-96° et de l'air chaud, on trouve qu'il y a 0,25 à 0,50 d'humidité ou d'alcool. On adopte une moyenne. Connaissant le poids du panier on a le poids du sucre, d'où la proportion de cristaux pour 100 gr. de masse cuite.

La masse du sucre turbiné est mise à sécher à l'air libre et à une douce chaleur. Une fois sèche on en pèse 100 gr., que l'on passe à la série des tamis superposés pour déterminer la proportion des cristaux de sucre. Ces tamis correspondent aux numéros suivants : 4, 6, 8, 10, 20, 30, 40, 50, 65, 80, 90, 100, 120, 160 et 200.

(Généralement il n'y a pas de 90 et peu de 80, puisque la toile de la turbine correspond à du 65 environ. Mais ces tamis servent aussi à examiner les sucres commerciaux et les cristaux ou poussières contenus).

Pour avoir la proportion de grains fins, dans la masse cuite essayée, on remet le sirop d'égout recueilli dans l'intérieur du panier muni d'une toile n° 200 et on turbine en opérant lentement. Puis quand tout est passé, on nettoie le sucre avec des claircés successives et on sèche, puis, sur une balance sensible, on pèse seulement la toile, qui enlevée, retient tout le grain fin. On trouve de 2 à 20 gr. de grains fins.

Préparation des liqueurs sucrées saturées. — On prépare d'abord plusieurs kilogrammes de solution aqueuse ordinaire saturée de sucre blanc.

Pour cela, prendre 2 litres d'eau et 4 kg. 4 de sucre blanc en poudre fine. Jeter le sucre dans l'eau chaude, agiter jusqu'à dissolution complète, laisser refroidir.

Cette solution mise de côté est étiquetée n° 1.

Elle laisse déposer du sucre cristallisé à la longue.

En mettant 50 à 60 cm³ d'alcool à brûler (dénaturé ou non, ou de l'alcool à 90°) avec 200 cm³ de la solution n° 1, on a la liqueur dite n° 2.

En mettant 150 cm³ d'alcool à brûler et 150 cm³ de la solution n° 1, on a la liqueur n° 3.

En mettant 200 cm³ d'alcool à brûler à 70 à 75 cm³ de la solution n° 1, on a la liqueur n° 4.

En mettant 250 cm³ d'alcool à brûler et 3 à 5 cm³ de la solution n° 1, on a la liqueur n° 5.

La liqueur n° 6 ou dernière n'est que de l'alcool ordinaire à 95 ou 96°.

Si on n'a pas de l'alcool fort on utilise de l'alcool à 90° ou même l'alcool à brûler dénaturé ou non. Mais le sucre est alors plus humide et peut retenir 0,8 à 1,2 o/o d'eau, surtout si on ne tourne pas fortement la turbine pendant un temps suffisamment long et sans air chaud. Les liqueurs alcooliques principales peuvent être mises de côté et être employées à nouveau, mais on doit toujours terminer par l'alcool seul.

Les liqueurs ci-dessus n'ont pas besoin d'être préparées avec une grande exactitude quant à la richesse alcoolique.

Lorsqu'on essaye des sucres bruts on ne prend que la moitié du poids de la masse cuite.

Bien nettoyer le tout et essuyer. Ne pas oublier de graisser et de tendre le câble suffisamment.

III. **Sucre.** — Les produits commerciaux de la fabrication du sucre brut sont désignés en général sous le nom de sucre premier jet, deuxième jet et même troisième jet, bien que, depuis un certain temps déjà, avec la rentrée des égouts en tête du travail la première désignation n'est plus véritablement exacte.

L'analyse s'étend généralement à la détermination de la teneur en sucre, en eau, en cendres, en non-sucre organique et en sucre inverti. De plus

on détermine fréquemment l'alcalinité et dans certains cas on dose le raffinose et l'acide sulfureux, mais très rarement la coloration.

1) *Dosage du sucre.* — Le procédé de dosage varie suivant qu'il existe ou non des matières agissant en plus du saccharose sur le plan de polarisation de la lumière.

Il faut donc distinguer le dosage du saccharose :

a) Sans autres substances actives ;

b) En présence d'autres substances actives dextrogyres (dextrose-raffinose) ;

c) En présence de substances lévogyres (sucre inverti) ;

d) En présence de raffinose et de grandes quantités de sucre inverti.

a) *Dosage du sucre non accompagné d'autres substances actives.* — Dans une main en laiton poli ou en verre (de 12 à 15 cm. de longueur et de 8 cm. de largeur) (fig. 177), on pèse exactement 26 gr. de sucre (polarimètre allemand) aussi rapidement que possible pour éviter l'absorption d'humidité, et par l'intermédiaire d'un entonnoir en ruolz on les fait passer dans une fiole jaugée de 100 cm³ (fig. 178) au moyen d'un jet de pissette fin et vigoureux (la pissette contient de l'eau distillée à 20° C). On

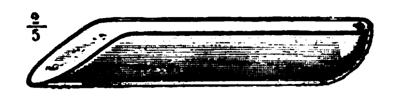


Fig. 177. — Main en laiton.

remplit la fiole aux deux tiers avec de l'eau, on dissout complètement le sucre en agitant soigneusement et on clarifie avec du sous-acétate de plomb dont la quantité dépend de la pureté du sucre. On ajoute alors à la solution quelques centimètres cubes d'une bouillie claire d'hydrate d'aluminium[1] qui favorise beaucoup la limpidité du liquide filtré ultérieurement. On complète jusqu'au trait le liquide qui doit être exactement à 20° C ou être amené à cette température, on agite, on filtre et on polarise au tube de 200 mm. On lit directement la teneur centésimale en sucre. Les premières portions du liquide filtré sont toujours rejetées ; si la solution est très foncée on se sert d'un tube de 100 mm. ou bien l'on dissout seulement 13 gr. dans 100 cm³, la lecture étant alors doublée. Ce dernier procédé permet toujours d'éviter une décoloration par le noir animal, opération que nous ne recommandons pas.

b) *Dosage du sucre en présence d'autres substances dextrogyres* (*raffinose-dextrose*). — Si la rotation produite par le sucre d'après *a*) est excessivement élevée, plus que le saccharose seul ne semblerait devoir la produire, ou si l'on a des raisons de croire à la présence des matières ci-dessus mentionnées, on effectue une polarisation après inversion comme

[1] On fait une solution très étendue de chlorure d'aluminium qu'on décompose par de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline. L'hydrate précipité est lavé jusqu'à disparition de la réaction alcaline et on le conserve à l'état de bouillie.

il est indiqué page 249 et on obtient la teneur en saccharose Z en présence de raffinose d'après la formule :

$$Z = \frac{(0{,}5124 \times P) + J}{0{,}839},$$

et en présence de dextrose d'après la formule de CLERGET :

$$Z = 0{,}7538 \times S.$$

Les sucres contenant du raffinose présentent fréquemment une cristallisation en aiguilles et sont d'une nature poreuse et légère ; la présence de dextrose se fait remarquer par une précipitation très abondante d'oxydule de cuivre par ébullition avec la liqueur de FEHLING.

c) *Dosage du sucre en présence de matières lévogyres (sucre inverti).*

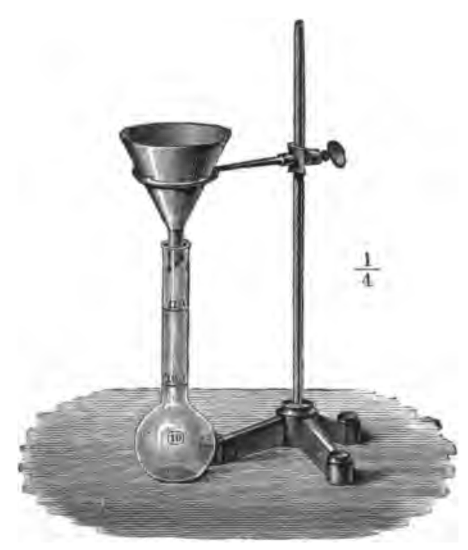


Fig. 178. — Fiole jaugée de 100-110.

— Si l'on se trouve en présence d'une grande quantité de sucre inverti dépassant 2 o/o on effectue une polarisation avant et après inversion et on calcule le saccharose par la formule de CLERGET.

Dans le cas où il n'y a qu'une petite quantité de sucre inverti on effectue la polarisation comme d'habitude (en ajoutant le moins possible de sous-acétate de plomb qui affaiblit le pouvoir rotatoire du sucre inverti) et on détermine le sucre inverti pondéralement à l'aide de la liqueur de FEHLING.

Dans la pratique et dans les analyses commerciales courantes on a l'habitude de donner la polarisation comme teneur en sucre sans se préoccuper de ce qu'elle est légèrement diminuée par le sucre inverti présent. En outre on effectue spécialement le dosage du sucre inverti.

d) *Dosage du sucre en présence de raffinose et de grandes quantités*

de sucre inverti. — On effectue ce dosage suivant les indications données page 310.

2. *Dosage de l'eau et du non-sucre.* — Dans une petite capsule en laiton on dessèche 5 gr. de sucre pendant environ deux heures dans une étuve à 105°-110° C. Il faut éviter de dépasser cette température car il se produirait une décomposition avec brunissement. La perte de poids donne « l'eau ».

Le non-sucre est égal à la différence à 100 de la somme « polarisation + eau ».

3. *Dosage des cendres.* — On humecte 3 gr. de sucre avec de l'acide sulfurique pur et concentré dans une capsule de platine (fig. 165), on carbonise à la flamme et on incinère au moufle (voir page 297 et suivantes). Le résidu diminué de 1/10 de son poids donne les cendres; on en déduit la teneur centésimale (En opérant sur 3 gr. de cendres le calcul du pourcentage s'obtient rapidement et simplement en multipliant par 30 le poids des cendres sans en diminuer le dixième).

Le non-sucre organique est égal à 100 — (polarisation + eau + cendres).

4. *Dosage du sucre inverti.* — A. *Essai qualitatif.* — Il faut opérer exactement dans les mêmes conditions que pour les dosages quantitatifs aussi bien au sujet de la quantité de substance sucrée et de liqueur de Fehling à employer qu'au point de vue de la durée de l'ébullition (10 gr. de sucre dissous dans 50 cm³ d'eau, ou bien 38 cm³ 4 de liqueur polarimétrique dilués à 50 cm³, sont portés à l'ébullition pendant 2 minutes dans une fiole de 250 cm³ après addition de 50 cm³ de liqueur de Fehling). Si l'on n'obtient pas de précipité rouge d'oxydule de cuivre ou une quantité négligeable, on peut conclure à l'absence de sucre réducteur.

B. *Essai quantitatif* (*méthode* Herzfeld)[1]. — L'exécution de l'analyse diffère suivant que le sucre analysé contient moins ou plus de 1 o/o de sucre réducteur, ce qu'on détermine par l'essai préliminaire suivant :

Dans une capsule en porcelaine on dissout 5 gr. de sucre dans 20 cm³ d'eau chaude, ou bien on prend 20 cm³ du liquide servant à la polarisation, on ajoute 12 cm³ de liqueur de Fehling récemment préparée et on porte 2 minutes à l'ébullition. Si, lorsque le précipité rouge s'est déposé la liqueur reste bleue ou si, filtrée et acidifiée par l'acide acétique elle donne un précipité brun (ferrocyanure de cuivre) avec le ferrocyanure de potassium c'est que le sucre contient moins de 1 o/o de sucre réducteur et on opère suivant *a*. Si la liqueur est complètement décolorée ou ne donne pas la réaction du cuivre, on opère suivant *b*.

a) On dissout 27 gr. 5 de sucre avec de l'eau dans une fiole de 125 cm³, on clarifie au sous-acétate de plomb puis par le carbonate de soude ajouté jusqu'au second trait, on mélange et on filtre.

Dans une fiole jaugée, sèche, à deux traits (100-110 cm³) on mesure 100 cm³ du filtrat, on précipite l'excès d'acétate de plomb par le carbonate

[1] *Zeitschrift des Vereins f. Rübenzuckerindustrie d. D. R.* 1886, pages 6 et 7.

de soude ajouté jusqu'au second trait, on mélange et on filtre à nouveau.

Si le liquide filtre trouble on le passe à nouveau sur le filtre jusqu'à ce qu'il soit clair. Lorsqu'il s'agit de sucres qui par suite de leur pureté n'ont pas besoin d'une clarification à l'acétate de plomb, on en pèse 20 gr., on dissout à 100 cm³ de liquide, on mélange et on filtre.

On prélève 50 cm³ du filtrat obtenu d'une manière ou d'une autre (ils contiennent 10 gr. de substance); on les introduit à l'aide d'une pipette dans une fiole de 250 cm³, on ajoute 50 cm³ de liqueur de FEHLING fraîchement préparée et on chauffe en suivant exactement les indications données page 252. La durée de l'ébullition que l'on compte à partir du moment où il se produit des bulles, non seulement au milieu, mais encore sur les parois du vase, sera exactement de 2 minutes, on ajoutera aussitôt 100 cm³ d'eau froide et on filtrera soit sur un filtre en papier, soit à travers un tube d'amiante.

D'après le poids de cuivre obtenu après la réduction de l'oxydule (page 253 et suivantes) on déduira à l'aide de la table IX et sans calcul, la quantité correspondante de sucre inverti contenu dans 100 parties de sucre analysé[1].

TABLE IX

Calcul de la teneur centésimale en sucre réducteur, en présence de saccharoses, d'après le sucre trouvé en employant 10 grammes de substance.

Cuivre mmgr.	Sucre réducteur 0/0	Cuivre mmgr.	Sucre réducteur 0/0	Cuivre mmgr.	Sucre réducteur 0/0
50	0,05	120	0,40	185	0,76
55	0,07	125	0,43	190	0,79
60	0,09	130	0,45	195	0,82
65	0,11	135	0,48	200	0,85
70	0,14	140	0,51	205	0,88
75	0,16	145	0,53	210	0,90
80	0,19	150	0,56	215	0,93
85	0,21	155	0,59	220	0,96
90	0,24	160	0,62	225	0,99
95	0,27	165	0,65	230	1,02
100	0,30	170	0,68	235	1,05
105	0,32	175	0,71	240	1,07
110	0,35	180	0,74	245	1,10
115	0,38				

[1] Comme le sucre de canne pur, aussi bien que le sucre de betterave exempt de sucre réducteur donne dans les conditions précédentes toujours une petite quantité de cuivre, (jusqu'à 25 milligrammes) le dosage de quantités très faibles de sucre réducteurs présente des difficultés insurmontables et on a décidé (*Zeitschrift*, 1890, page 441) de conclure à l'absence de sucre réducteur lorqu'on détient moins de 50 mmgr. de cuivre (pour 10 gr. de substance); dans l'analyse on indique : « sucre réducteur non dosable quantitativement » ou « moins de 0,05 0/0 de sucre réducteur ».

b) Si d'après l'essai préliminaire la teneur en sucre réducteur dépasse la valeur limite (1,10 o/o) du tableau précédent la quantité de substance employée doit être diminuée car sans cela les 50 cm³ de solution de Fehling ne seraient pas suffisants.

Pour déterminer la quantité de substance à employer on effectue d'abord un essai préliminaire en dissolvant 10 gr. de sucre dans une fiole de 100 cm³, on clarifie si c'est nécessaire avec du sous-acétate de plomb (en évitant un grand excès), on remplit d'eau jusqu'au trait, on mélange et on filtre. Du filtrat on prélève 1, 2, 4, 6 cm³ (contenant alors 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0 gr. 8 de sucre) que l'on introduit dans des tubes à essais ; dans chaque tube on ajoute 5 cm³ de liqueur de Fehling et on chauffe la série jusqu'à ébullition en observant la proportion pour laquelle il reste encore du cuivre en solution après l'ébullition.

Si ce fait se produit par exemple pour le tube contenant 6 cm³ de solution de sucre (0 gr. 6 de sucre + 5 cm³ de liqueur de Fehling) on emploiera pour 50 cm³ de liqueur de Fehling une quantité de sucre égale à 6 gr. ; si le mélange de 5 cm³ de liqueur de Fehling et de 4 cm³ de solution de sucre (0 gr. 4 de sucre) reste encore bleue, on ne devra pas employer plus de 4 gr. de sucre pour l'analyse.

Pour effectuer cette dernière on opère d'abord exactement comme en *a*) : on pèse 27 gr. 5 de sucre que l'on dissout dans une fiole de 125 cm³, on clarifie au sous-acétate de plomb, on complète avec de l'eau jusqu'au trait et on filtre. De ce filtrat, on prélève, au moyen d'une pipette et d'après les résultats de l'essai préliminaire, 80, 60, 40, 20 ou 10 cm³ (soit 17,6, 13,2, 8,8, 4,4, 2,2 gr. de sucre) que l'on introduit dans une fiole de 100-110 cm³. On remplit la fiole d'eau jusqu'au premier trait, de solution de carbonate de soude jusqu'au second, on mélange et on filtre.

On prélève 50 cm³ du liquide filtré (contenant suivant le prélèvement opéré 8, 6, 4, 2 ou 1 gr. de sucre) que l'on additionne de 50 cm³ de liqueur de Fehling fraîchement préparée et l'on porte 2 minutes à l'ébullition comme d'habitude ; le précipité est filtré, réduit et pesé.

Avant de se servir de la table X il faut d'abord déterminer le rapport du saccharose au sucre réducteur existant dans le sucre à analyser car, ainsi que nous l'avons déjà fréquemment indiqué la quantité d'oxydule de cuivre précipité dépend de la quantité de saccharose contenue en même temps dans la solution, saccharose qui prend part à la réduction.

On effectue le calcul à l'aide des formules suivantes dans lesquelles « Cu » représente le poids du sucre employé, « Pol » la valeur donnée par la polarisation. Z permet de se reporter aux colonnes verticales de la table, $\frac{R}{J}$ aux colonnes horizontales.

1. $\frac{Cu}{2}$ = Z, quantité approximative de sucre réducteur[1].

[1] Herzfeld, *Zeitschrift* 1885, p. 967.
[1] La décomposition de la liqueur de Fehling par les solutions de sucres réducteurs

2. $\frac{100 \times Z}{p}$ = Y teneur centésimale approximative en sucre réducteur.

3. $\frac{100 \, \mathrm{Pol}}{\mathrm{Pol} + Y} = R.$

4. $100 - R = J.$

avec $\frac{R}{J} = \frac{\text{saccharose}}{\text{sucre réducteur}}.$

Les chiffres ainsi obtenus permettent à l'aide de la table X de trouver un facteur F qui sert au calcul final.

5. $\frac{Cu}{p} \times F$ = teneur centésimale exacte en sucre réducteur.

TABLE X [1]

Facteurs pour le dosage de plus de 1 % de sucre réducteur dans le sucre.

Rapport du saccharose au sucre réducteur $\frac{R}{J}$	Quantité approximative de sucre réducteur (Z)						
	200 mg.	175 mg.	150 mg.	125 mg.	100 mg.	75 mg.	50 mg.
0 : 100	56,4	55,4	54,5	53,8	53,2	53,0	53,0
10 : 90	56,3	55,3	54,4	53,8	53,2	52,9	52,9
20 : 80	56,2	55,2	54,3	53,7	53,2	52,7	52,7
30 : 70	56,1	55,1	54,2	53,7	53,2	52,6	52,6
40 : 60	55,9	55,0	54,1	53,6	53,1	52,5	52,4
50 : 50	55,7	54,9	54,0	53,5	53,1	52,3	52,2
60 : 40	55.6	54,7	53,8	53,2	52,8	52,1	51,9
70 : 30	55,5	54,5	53,5	52,9	52,5	51,9	51,6
80 : 20	55,4	54,3	53,3	52,7	52.2	51,7	51,3
90 : 10	54,6	53,6	53,1	52,6	52,1	51,6	51,2
91 : 9	54,1	53,6	52,6	52,1	51,6	51,2	50,7
92 : 8	53,6	53,1	52,1	51,6	51,2	50,7	50,3
93 : 7	53,6	53,1	52,1	51,2	50,7	50,3	49,8
94 : 6	53,1	52,6	51,6	50,7	50,3	49,8	48,9
95 : 5	52,6	52,1	51;2	50.3	49,4	48,9	48,5
96 : 4	52,1	51,2	50,7	49,3	48,9	47,7	46,9
97 : 3	50,7	50,3	49,8	48,9	47,7	46.2	45,1
98 : 2	49,9	48,9	48,5	47,3	45,8	43,3	40,0
99 : 1	47,7	47,3	46,5	45,1	43,3	41,2	38,1

ne peut s'exprimer par une formule chimique, car la réaction n'est pas absolument proportionnelle aux quantités en présence et les produits de la décomposition diffèrent suivant les circonstances (voir page 251).

Par contre de nombreuses expériences ont montré que la quantité de sucre réducteur est approximativement égale à la moitié du cuivre qui est séparé sous forme d'oxydule par ébullition avec la liqueur de FEHLING. De la l'expression $\frac{Cu}{2}$ dans la formule ci-dessus (HILLER, *Zeitschrift* 1889, p. 736 ; WEIN, *Table pour le dosage des sucres* 1888). Ainsi par exemple, 98 mmgr. de cuivre correspondent à 50 mmgr. de sucre réducteur ; 120 mmgr. à 61 mmgr. 5 ; 180 mmgr. à 93 mmgr. 2, etc.).

[1] de MEISSL et HILLER, *Zeitschrift* 1889, page 735.

Exemple : un produit contenant beaucoup de sucre **réducteur** donne 90,1 à la polarisation (Pol.); dans l'essai préliminaire le **mélange** de 6 cm³ de solution sucrée et de 5 cm³ de liqueur de FEHLING reste encore nettement bleu d'où il résulte que l'on doit prendre 60 cm³ de filtrat pour la précipitation, ces 60 cm³ contiennent 6 gr. de sucre (p) et ont donné finalement 0 gr. 24 de cuivre (Cu). L'introduction de ces chiffres dans les formules donne les valeurs suivantes :

1. $\frac{0,242}{2} = 0,121 = Z.$

2. $\frac{100 \times 0,121}{6} = 2,01 = Y.$

3. $\frac{100 \times 90,1}{90,1 + 2,01} = 97,8 = R.$

4. $100 - 97,8 = 2,2 = J,$

soit $\frac{R}{J} = \frac{97,8}{2,2}.$

Ce rapport $\frac{97,8}{2,2}$ se rapproche du rapport $\frac{98}{2}$ de la table X. A l'intersection de la ligne horizontale correspondant à $\frac{98}{2}$ et de la colonne verticale correspondant à $Z = 0,125$ on trouve pour le facteur F la valeur 47,3 qui, introduite dans la formule 5, donne :

5. $\frac{0,242}{6} \times 47,3 = 1,90$ o/o de sucre réducteur comme chiffre exact.

Dans le cas des produits très impurs il se produit parfois en employant 10 gr. de substance des précipités verts contenant du cuivre qui faussent la détermination exacte du sucre réducteur.

Pour ces cas particuliers, BAUMANN[1] a calculé la table XI qui permet l'emploi de 5 gr. de sucre seulement.

Si on emploie cette table, on dissout 10 gr. de sucre (avec ou non addition de sous-acétate de plomb suivant les besoins) pour faire 50 cm³ dans une fiole jaugée et après filtration on prélève 25 cm³ ou bien si on possède du liquide servant à la polarisation on en prend 19 cm³ 2 ; dans l'un ou l'autre cas on complète à 50 cm³, on ajoute 50 cm³ de liqueur de FEHLING et on opère comme précédemment.

Cette table, comme celle de la page 323 donne, sans calcul, la teneur centésimale en sucre réducteur d'après le poids de cuivre obtenu.

[1] *Zeitschrift* 1892, page 824.

TABLE XI

pour le calcul de la teneur centésimale en sucre réducteur en présence de saccharose, d'après le poids de cuivre trouvé et en employant 5 gr. de substance.

Cuivre mmgr.	Sucre réducteur %	Cuivre mmgr.	Sucre réducteur %	Cuivre mmgr.	Sucre réducteur %
(35)	(0,04)	135	1,10	230	2,16
40	0,09	140	1.15	235	2,21
45	0,14	145	1,21	240	2,27
50	0,19	150	1,26	245	2,33
55	0,25	155	1,31	250	2,39
60	0,30	160	1,37	255	2,44
65	0,35	165	1,42	260	2,50
70	0,40	170	1,48	265	2,56
75	0,45	175	1.54	270	2,62
80	0,51	180	1,59	275	2,68
85	0,56	185	1,65	280	2,74
90	0,61	190	1,70	285	2,79
95	0,66	195	1,76	290	2,85
100	0,72	200	1,82	295	2,91
105	0,77	205	1,87	300	2,97
110	0,83	210	1,93	305	3,03
115	0,88	215	1,98	310	3,09
120	0,93	220	2,04	315	3,15
125	0,99	225	2,10	320	3,21
130	1,04				

[Nous croyons utile de rappeler ici les méthodes de dosage du sucre inverti par décoloration (Violette) et par pesée de l'oxydule de cuivre simplement calciné au moufle. Notons également que pour le contrôle des sucreries de cannes, les divers procédés indiqués ne seraient pas pratiques car il faut pouvoir faire dans les 24 heures jusqu'à 70 dosages de sucres réducteurs sur les différents produits depuis le jus de canne jusqu'à la mélasse en passant par tous les produits intermédiaires].

5. *Dosage du raffinose.* — On effectue ce dosage par la méthode d'inversion optique en employant la formule du raffinose (p. 310)[1].

6. *Détermination de l'alcalinité.* — L'alcalinité des sucres commerciaux est déterminée en Allemagne en essayant les solutions aqueuses avec la phtaléine du phénol comme indicateur. Si les sucres du premier jet présentent une réaction acide, ils subissent une certaine réfaction sur le prix de vente[2].

Voici quelle est actuellement la :

[1] Pour les sucres contenant beaucoup d'autres non-sucres, et notamment pour ceux contenant de grandes quantités de sucre réducteur, le dosage du raffinose par la méthode indiquée n'est pas toujours exacte.

[2] Conditions du commerce des sucres roux. Révisées par la Commission de l'association de l'industrie sucrière allemande après l'accord des deux sections de cette association ainsi que de l'Union allemande de l'exportation du sucre à Magdebourg et l'Union des firmes sucrières à Hambourg. En Autriche-Hongrie d'après une assemblée de chimistes austro-hongrois il faut employer le tournesol et indiquer si le sucre est alcalin, acide ou neutre.

Prescription pour l'exécution de la détermination de l'alcalinité dans le sucre brut de premier jet[1].

Pour effectuer la détermination de l'alcalinité on a besoin d'une série de liquides dont nous décrirons tout d'abord la préparation.

α. *Solution concentrée de phtaléine du phénol.* — La solution concentrée de phtaléine du phénol est préparée en dissolvant une partie de phatéline du commerce dans 30 parties d'alcool à 90°.

Lors de l'essai on ajoute 2 gouttes de cette solution par 100 cm³ de liquide.

La phtaléine du commerce a une réaction plus ou moins acide, ce dont on ne s'occupe pas.

β. *L'eau.* — Pour préparer l'eau servant elle-même à la préparation des solutions, on ajoute à une grande quantité d'eau fraîchement distillée et bouillie le 1/2000 de son volume de solution de phtaléine (par exemple 5 cm³ dans 10 litres d'eau) et on ajoute un peu de solution de soude jusqu'à production d'une coloration rouge nette de tout le liquide. Comme cette coloration disparaît au bout d'un ou deux jours on ne doit préparer cette eau que pour la consommation prévue pendant ce laps de temps. Cette eau doit être cependant préparée plusieurs heures avant son emploi.

γ. *La solution acide.* — Cette solution est préparée de façon à ce qu'un centimètre cube corresponde à une alcalinité en chaux de 0,001.

On l'obtient avec suffisamment d'exactitude en diluant avec de l'eau 36 cm³ d'acide sulfurique normal de façon à amener le volume à 10 litres.

δ. *La solution alcaline.* — On se sert d'une solution de soude qui est diluée de façon à ce que 1 cm³ corresponde à une alcalinité de chaux de 0,001.

Dans le cas actuel il suffit de préparer une solution de soude correspondant à la solution d'acide préparée comme il est dit plus haut.

Détermination de l'alcalinité. — Pour l'essai du sucre brut au point de vue de l'alcalinité, on pèse d'un côté 10 gr. de sucre brut et d'un autre côté on mesure 100 cm³ de l'eau rosée préparée suivant β que l'on neutralise dans une capsule en porcelaine blanche aussi exactement que possible jusqu'à décoloration avec de l'acide préparé en γ. Puis on ajoute assez de solution de soude pour que le liquide redevienne faiblement rose.

La coloration ne doit pas être trop forte ; elle doit disparaître par addition d'un centimètre cube d'acide.

Alors on dissout les 10 gr. de sucre brut dans le liquide. Si la coloration de l'eau persiste ou devient plus forte, le sucre est alcalin ; si elle disparaît il est acide.

Dans les cas douteux on détermine par titrage avec l'acide ou l'alcali dans quel sens se produit la variation de coloration.

[1] *Zeitschrift* 1902, page 115. Voir aussi *Zeitschrift* 1901, page 381.

Pour les sucres foncés, en général, il ne suffit pas d'employer 100 cm^3 d'eau ; on en prend autant qu'il est nécessaire pour que la solution sucrée soit claire et qu'on puisse suivre le titrage.

Enfin il faut remarquer que par cette méthode les sucres neutres sont comptés comme sucres alcalins.

[Ceci est bien net : lorsque les sucres essayés à la phtaléine sont neutres, ils sont comptés comme alcalins. Cela signifie bien que la décoloration du phénol se produit avant que la liqueur ne soit réellement saturée. Dans cet essai on désire seulement s'assurer que les sucres ont encore une certaine alcalinité favorable à leur conservation].

7. *Détermination de la coloration.* — On l'effectue si c'est nécessaire avec le colorimètre de Stammer (voir pages 312 et suivantes).

Dans ce cas on prend un certain poids de sucre (généralement 20 gr.) dont on a effectué préalablement la polarisation ; on les dissout de façon à faire 100 cm^3 et on détermine la coloration comme on l'a indiqué. Dans le cas de sucres très foncés on en prend une quantité moindre. Le chiffre calculé est rapporté à 100 parties en poids de sucre pur.

8. *Recherche de l'acide sulfureux.* — Il arrive souvent, à la suite du traitement des jus à l'acide sulfureux, qu'il reste dans les sucres une certaine quantité de sulfites dont la recherche est quelquefois nécessaire.

Dans un petit ballon on dissout 10 à 15 gr. de sucre dans 25 cm^3 d'eau environ, on ajoute 0 gr. 3 à 0 gr. 5 de fil de magnésium et 5 cm^3 d'acide chlorhydrique pur et on suspend dans le ballon un papier à filtrer humecté d'acétate de plomb de façon à ce qu'il ne soit pas en contact avec le liquide.

L'acide sulfureux mis en liberté par l'acide chlorhydrique se transforme sous l'action de l'hydrogène naissant en hydrogène sulfuré qui noircit plus ou moins le papier au plomb par formation de sulfure de plomb.

[*Méthode de* LAFEUILLE *pour le dosage de l'acide sulfureux dans les sucres.* — Réactifs employés : 1° empois d'amidon à 10 gr. d'amidon par litre ; 2° liqueur d'iode millinormale (solution d'iode dans l'iodure de potassium) 10 cm^3 = 0 gr. 00032 SO^2.

Marche à suivre : faire une solution de 50 gr. de sucre dans 100 cm^3 d'eau.

Mettre dans un verre 50 cm^3 de liqueur d'iode et ajouter quelques gouttes d'empois pour obtenir la coloration bleue.

Verser goutte à goutte et en agitant, la solution de sucre dans le verre au moyen d'une burette graduée jusqu'à disparition complète de la coloration bleue. Soit n le nombre de centimètres cubes de solution sucrée employée ; le poids d'acide sulfureux par kilogramme de sucre est donné par la formule :

$$P \text{ (en grammes)} = \frac{0{,}00032 \times 100 \times 20}{n}$$

On peut encore employer d'autres méthodes pour le dosage de l'acide sulfureux.

Pour une exactitude très grande et surtout pour des produits impurs et colorés, on peut employer le procédé par distillation tel que celui indiqué par Roques pour le dosage de SO^2 dans les vins blancs].

9. *Calcul du rendement.* — Sous le nom de rendement au raffinage on désigne le chiffre indiquant la quantité de sucre cristallisé que l'on obtiendrait par le raffinage du sucre brut essayé. Le calcul du rendement dans le commerce des sucres en Allemagne repose sur ce fait qu'on admet, lors du raffinage qu'une partie en poids des sels solubles (cendres) contenus dans le sucre brut empêche la cristallisation de cinq parties de saccharose qui passent dans la mélasse.

On multiplie donc la teneur en cendres trouvée en 3 (p. 322) par 5 et



Fig. 179. — Appareil servant à enlever l'air des mélasses.

on retranche le nombre ainsi obtenu de la teneur en sucre déterminée par la polarisation.

S'il existe des sucres réducteurs en quantité supérieure à 0,05 o/o on multiplie la teneur en sucre réducteur par 5 et on retranche également le produit. Le reste constitue le « rendement ». Ce procédé n'a pas de justification scientifique.

[En France on a adopté les coefficients suivants :

pour les cendres.	4
pour les sucres réducteurs	2]

IV. **Egouts. Mélasses.** — Le dosage du sucre, du non-sucre, de l'eau, des cendres, des sucres réducteurs, du raffinose ainsi que la détermina-

tion de l'alcalinité et de la coloration s'effectuent comme pour les sirops et masses cuites (page 304). Il en est de même pour la détermination du poids spécifique qui cependant nécessite dans le cas des mélasses une manipulation préliminaire et une modification. Les mélasses sont fréquemment remplies de bulles d'air, elles contiennent des fragments de bois et des impuretés mécaniques de toutes sortes qui, jointes à une grande viscosité, rendent la détermination du poids spécifique parfois très difficile.

Pour vaincre ces difficultés on chauffe préalablement ces mélasses et on les purifie de la façon suivante :

Un entonnoir (fig. 179) de 10 à 12 cm. de diamètre supérieur est muni d'une douille (de 9 cm. de long et de 6 mm. de diamètre intérieur) taillée en biseau à sa partie inférieure; il est fermé à l'aide d'une baguette de verre dont l'extrémité inférieure est rodée dans la douille. On remplit l'entonnoir de mélasse et on le place sur un récipient en cuivre contenant de l'eau bouillante. La mélasse est rapidement échauffée par la vapeur d'eau, elle devient fluide, les bulles d'air montent à la surface et forment avec les différentes impuretés une couche de mousse épaisse qui en même temps empêche une perte d'eau tandis que le sable et les matières analogues se rassemblent dans le bas de l'entonnoir. Lorsque la couche de mousse est séparée d'une façon très nette de la mélasse située au-dessous, l'eau du récipient étant toujours à l'ébullition, c'est que la mélasse ne contient plus de bulles d'air. On place alors l'entonnoir sur un support et en soulevant avec précaution la baguette de verre on remplit de cette mélasse une fiole sèche et tarée de 50 cm² après avoir rejeté les premières portions. La fiole jaugée doit être préalablement fortement chauffée car autrement il se produirait de la buée dans la fiole au moment où on verse la mélasse chaude. Aussitôt que la mélasse arrive au col de la fiole, jusqu'à 2 ou 3 cm. du trait on ferme l'entonnoir avec sa baguette de verre et on enlève la fiole.

Il faut veiller à ce que la partie du col de la fiole située au-dessus du trait ne porte aucune trace de mélasse sinon il faudrait le nettoyer parfaitement avec du papier-filtre. On place alors la fiole dans de l'eau pour amener son contenu à 20° C., on la pèse et on a ainsi le poids de mélasse qu'elle contient.

Au moyen d'une pissette on introduit alors de l'eau à 20° C. et on pèse à nouveau. En opérant avec précaution l'eau ne se colore pas de sorte que que l'affleurement peut être très exact.

La dernière pesée permet de connaître le nombre de grammes d'eau que l'on a ajoutés, nombre de grammes qui correspondent naturellement à autant de centimètres cubes[1]; la mélasse occupe le volume restant. Le poids de mélasse étant connu on peut en déduire facilement le poids spécifique cherché :

[1] [Il faut calculer le nombre de centimètres cubes d'eau ajouté en tenant compte du poids de l'eau à la température à laquelle on opère].

$$\text{Poids spécifique à } 20^0 \text{ C.} = \frac{\text{grammes de mélasse}}{\text{centimètres cubes de mélasse}}.$$

Ce mode de détermination du poids spécifique des mélasses au moyen du picnomètre nécessite l'emploi d'une bonne balance d'analyse et une exécution soignée. Dans ces conditions il constitue le mode de détermination le plus exact.

Si l'on veut se servir du saccharomètre il faut diluer préalablement la mélasse avec un poids égal d'eau car la détermination directe est toujours impossible. Le résultat obtenu est alors doublé.

[La méthode signalée pour enlever l'air des mélasses peut être appliquée mais il est difficile d'admettre que par le chauffage, malgré la mousse produite, il n'y ait pas une légère évaporation, soit durant le chauffage, soit pendant la coulée du produit chaud, qui donne de la buée dans le ballon s'il est froid.

L'évaporation peut être faible si le réchauffage est de courte durée tout en restant suffisant pour enlever l'air. Mais par exemple il y a des mélasses de cannes qui exigent *plusieurs* jours de chauffage pour être désémulsionnées. On doit alors utiliser d'autres appareils fermés. Mais le mieux est de procéder à la détermination du Brix apparent par dilution de 100 gr. dans 500 — d'eau, ce qui permet l'évacuation complète de l'air.

Le résultat est légèrement supérieur au poids spécifique direct, mais il est bien plus certain dans ces cas spéciaux.

Le chauffage prolongé peut aussi altérer la mélasse, surtout si elle contient déjà des produits réducteurs et si elle présente une réaction acide.

Le plus généralement en pratique on prend trois fois ou cinq fois le poids normal de mélasse qu'on dilue dans 300 ou 500 cm^3 à la température ordinaire.

Cette solution diluée sert à prendre le Brix au moyen du saccharomètre vérifié, et l'on calcule le grand Brix par une formule très simple.

Le Brix donné par la solution diluée est le « petit Brix poids » dont on déduit par les tables le « petit Brix volume ».

Le « grand Brix » ou Brix poids du produit initial non dilué sera donné par la formule :

$$\text{Grand Brix} = \frac{\text{petit Brix volume} \times 100}{\text{poids normal}},$$

dans le cas où on dilue n fois le poids normal dans $n \times 100$ cm^3 d'eau.

Cette solution sert ensuite à la détermination du sucre en prenant 50 cm^3 dans un ballon de 100 cm^3, y ajoutant le sous-acétate de plomb nécessaire et complétant à 100 cm^3, agiter et filtrer.]

Utilisation des mélasses

I. Travail des mélasses en vue de l'extraction du sucre. — Les différents procédés employés dans l'industrie pour retirer le sucre de la mélasse, à l'état de sucre cristallisé, reposent tous, sauf le procédé osmotique, sur la transformation du saccharose (existant en solution dans la mélasse) en saccharate alcalino-terreux par combinaison avec la chaux ou la strontiane (ou baryte) ; ces saccharates sont solides et peuvent être séparés du non-sucre qui se trouve également dans la mélasse, par des méthodes spéciales.

Dans le procédé à la chaux on fait un lessivage du saccharate par l'alcool ou l'eau ; dans le procédé à la strontiane on lessive avec des solutions d'hydrate de strontiane.

Ces liquides ne dissolvent en général que le non-sucre laissant les saccharates à un état plus ou moins pur.

Lorsqu'on travaille en même temps des betteraves, le saccharate de chaux purifié peut être amené à l'état de lait au moyen d'eau ou de jus et servir à la défécation du jus de diffusion ; le saccharate de strontiane doit être décomposé préalablement et la solution sucrée très pure qu'il fournit est réunie au jus filtré de l'usine.

Mais le saccharate de strontiane est très souvent traité de façon à en extraire directement le sucre. Les lessives constituent un excellent engrais riche en azote et en potasse.

A. Saccharate de chaux. — On désigne sous le nom de mélassate de chaux le « saccharate brut » sec ; les expressions de « saccharate de chaux », « sucrate de chaux », « lait de sucrate de chaux » désignent des produits purifiés. On détermine directement dans le saccharate le poids spécifique, la teneur en sucre et la teneur en chaux ; pour en déterminer la pureté on le décompose par saturation avec le gaz carbonique, on filtre pour séparer le carbonate de chaux et on analyse le filtrat concentré ou « jus saturé ».

Les nombres obtenus seront rapportés à la substance non saturée, connaissant la teneur en sucre dans les deux cas et en admettant que le rapport du sucre au non-sucre (exempt de chaux vive) est le même dans le jus saturé que dans le jus non saturé.

[Lorsqu'on carbonate ces sucrates de chaux ou de strontiane, le jus carbonaté, saturé, filtré et évaporé peut être plus pur que le jus réellement existant dans le saccharate, mais pour le calcul on peut adopter ce qui a été dit ci-dessus.]

1. *Détermination du poids spécifique.* — Cette détermination ne s'effectue que dans le cas du lait de sucrate dans le procédé par élution ; on emploie la méthode picnométrique en se servant d'une fiole de 50 cm^3.

Il faut veiller à ce qu'il ne reste aucune bulle d'air dans le liquide.

[La détermination du poids spécifique d'un lait de saccharate n'a qu'un intérêt très relatif étant donné que souvent il y a à côté du saccharate théorique qui doit se former, une certaine quantité d'alcali libre qui augmente le rapport entre le sucre et la base.]

2. *Dosage du sucre.* — Dans une capsule en ruolz (p. 303) on pèse 13 gr. de saccharate solide ou 26 gr. de lait de sucrate, on délaie avec un peu d'eau et après addition de quelques gouttes de phtaléine qui colorent en rouge tout le contenu de la capsule, on ajoute de l'acide acétique fort jusqu'à décomposition complète et dissolution de la combinaison sucrée et



Fig. 180. — Appareil servant à la détermination de la pureté du saccharate de chaux.

disparition de cette coloration rouge. La masse se dissout et s'échauffe ; elle prend en même temps une coloration foncée.

On le transvase, sans en perdre, dans une fiole de 100 cm^3, on neutralise le petit excès d'acide au moyen de quelques gouttes d'une solution de carbonate de soude jusqu'à ce qu'il se forme un trouble permanent (carbonate de chaux) et une coloration rose très faible. Après refroidissement on clarifie au sous-acétate de plomb, on complète au trait et on polarise.

3. *Dosage de la chaux.* — On pèse 5 gr. de saccharate solide ou 10 gr. de lait de sucrate dans une capsule en ruolz, on transvase dans une grande capsule en porcelaine, on dilue à 150 cm^3 environ avec de l'eau chaude et après addition de quelques gouttes de teinture de tournesol ou de phtaléine, on traite avec de l'acide sulfurique normal.

1 cm^3 0 d'acide = 0 gr. 028 de CaO [1].

[1] Comme on titre en même temps les alcalis contenus dans le sucrate de chaux la teneur en CaO trouvée est un peu trop élevée.

4. *Détermination de la pureté.* — On délaie dans une capsule environ 100 à 200 gr. de saccharate avec une quantité d'eau suffisante pour faire une bouillie homogène et on transvase le tout dans un ballon à fond plat de 1 à 2 litres de capacité (fig. 180). On emploie en tout 300 à 400 cm^3 d'eau. Le liquide est alors traité par l'acide carbonique pour décomposer le saccharate et dissoudre le sucre.

Pour opérer la saturation on ouvre le robinet de verre de l'appareil producteur d'acide carbonique A et en même temps la pince *a* ; au moyen d'un rapide courant de gaz carbonique on chasse d'abord l'air atmosphérique contenu dans le ballon.

On ferme alors *a* et en laissant l'acide carbonique se dégager on agite vigoureusement et continuellement le ballon C jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'absortion ; celle-ci est terminée quand il ne passe plus de bulles de gaz à travers le flacon laveur B. On place alors le ballon au bain-marie bouillant pour chasser l'acide carbonique dissous ou à demi-combiné, on filtre et on évapore le liquide à l'état de sirop clair.

[On peut simplifier la préparation du liquide du saccharate carbonaté.

La saturation doit être faite au moyen d'acide carbonique amené en quantité par un serpentin. Quand la saturation paraît terminée, ce qui se voit à la coloration rose qui disparaît, on porte à l'ébullition directement. On filtre. On concentre quelque peu le liquide pour avoir 10 à 12 Brix et on analyse le liquide].

Sur 10 à 15 gr. de ce sirop on dose le sucre, sur 5 gr. on dose l'eau et le non-sucre et sur 25 à 30 gr. les cendres ; on se conforme pour cela aux indications données page 297, en déterminant séparément la quantité de cendres solubles (cendres alcalines) et de cendres insolubles (cendres calcaires).

Supposons qu'on ait trouvé pour le jus saturé d'un saccharate de chaux :

Sucre	22,80
Cendres alcalines	1,11
Cendres calcaires	0,52
Non-sucre organique, . . .	2,37
Eau	73,20
	100,00

On calcule tout d'abord le « quotient » (teneur en matière sèche) qui est égal dans ce cas à 100 — 73,20 = 26,80 o/o.

100 parties de substances sèches contiennent :

Sucre (quotient de pureté) . .	85,10
Cendres alcalines	4,14
Cendres calcaires	1,94
Non-sucre organique	8,82
	100,00

Soit pour 100 parties de sucre :

Cendres alcalines	4,87
Cendres calcaires	2,28
Non-sucre organique. . . .	10,39

Si la teneur en sucre du saccharate non saturé déterminée suivant 2) avait été trouvée égale à 16,48 o/o sa composition se calculerait facilement par une équation de la forme :

$$\frac{22{,}80 \text{ (sucre)}}{1{,}11 \text{ (cendres alcalines)}} = \frac{16{,}48}{x}$$

Pour l'analyse des lessives finales voir aux Sous-produits, page 348.

B. Saccharate de strontiane. — L'analyse des saccharates de strontiane s'effectue d'après les méthodes données pour l'analyse des saccharates de chaux. On détermine de même la teneur en sucre et la teneur en hydrate de strontiane du saccharate non saturé, cette dernière par titrage avec l'acide chlorhydrique normal ou l'acide azotique normal[1]. Par contre on détermine la pureté du jus saturé exactement comme il est indiqué page 335. On déduit la composition finale et on effectue le calcul des résultats de la même façon que nous l'avons indiqué pour le saccharate de chaux.

A ces analyses il faut encore ajouter l'essai des différents produits contenant du strontium ; ce dernier a en effet une valeur marchande assez considérable et il faut en éviter les pertes dans les sous-produits.

Industriellement on prépare tout d'abord l'oxyde de strontium par cuisson du carbonate de strontium naturel (strontianite) à haute température ; en traitant par l'eau on obtient l'hydrate $Sr(OH)^2\,8H^2O$ que l'on fait cristalliser et que l'on désigne sous le nom de « sel blanc ». Dissous dans l'eau et chauffé en quantité suffisante avec de la mélasse diluée, il précipite tout le sucre de cette dernière sous forme de saccharate insoluble à chaud ; ce saccharate est séparé par une méthode spéciale, du liquide formant une lessive brune qui, par refroidissement, laisse cristalliser une partie de l'excès d'hydrate de strontiane sous forme de « sel brun » impur ; le reste de la strontiane est précipité par l'acide carbo-

[1] L'hydrate de strontiane cristallisé contient huit molécules d'eau de cristallisation et possède par suite la formule $Sr\,(OH)^2 + 8H^2O$; 1 cm³ d'acide normal correspond à 0 gr. 13245 de ce composé. Le poids moléculaire de l'hydrate de strontiane cristallisé permet de simplifier le calcul A cet effet on ne titre pas avec de l'acide normal mais avec un acide 3/4 normal obtenu en étendant à 1 litre 750 cm³ d'acide normal. D'après le litre précédemment indiqué (1 cm³ = 0 gr. 13245 d'hydrate de strontiane) 750 cm³ correspondent à :

$$\frac{1.000}{132{,}45} = \frac{750}{x},$$

d'où $x = 99$ gr. 34 d'hydrate de strontiane.

Si 75 cm³ d'acide normale sont étendus à 1.000 cm³ avec de l'eau, 1 cm³ de l'acide 3/4 normal obtenu correspondra à 0 gr. 09934 d'hydrate de strontiane ou en chiffre rond 0 gr. 1.

En employant 10 gr. de la substance à titrer, le nombre de centimètres cubes d'acide 3/4 normal employé donne directement la teneur centésimale de strontiane cristallisé.

nique sous forme de carbonate de strontiane impur appelé « écumes brunes ». Le liquide carbonaté constitue alors la lessive finale.

Il se produit à froid une décomposition spontanée du saccharate purifié et couvert d'une couche d'hydrate ; la plus grande partie du strontium qui s'y trouve est séparée sous forme d'hydrate cristallisé que l'on essore à la turbine, et cette opération donne d'une part le « sel essoré » et d'autre part une solution de sucre presque pur ne contenant plus que du strontium qui constitue le « jus brut du procédé à la strontiane ». Ce dernier est finalement séparé du strontium qu'il renferme en le saturant plusieurs fois de suite par l'acide carbonique ; on obtient ainsi les « écumes blanches ». Le « sel essoré » et le « sel brun » sont employés directement dans la fabrication au même titre que le « sel blanc ». Les écumes brunes et blanches se composent presque exclusivement de carbonate de strontium ; lorsqu'elles sont encore humides on en fait des sortes de briques moulées, en les mélangeant ou non d'autres produits appropriés ; ces briques sont séchées et cuites. La « masse calcinée » ainsi obtenue est éteinte et lessivée. On fait cristalliser la lessive pour obtenir du « sel blanc ». Le « résidu d'extinction » ou « premier résidu » provenant aussi bien de ce lessivage que de celui de la strontianite brute cuite contient encore une grande quantité de strontium à l'état d'hydrate, de carbonate, de sulfate et de silicate ; on en fait également des briques qui sont cuites et lessivées.

Une grande partie du strontium que contient encore le « premier résidu » peut être ainsi employée par cette opération. Le « second résidu » forme par contre un sous produit de peu de valeur ; il est quelquefois traité de la même façon que le « premier résidu » pour obtenir un « troisième résidu ».

Le contrôle chimique de la fabrication comporte par suite l'analyse continuelle des « sels blancs », « sels bruns », « sels essorés » et de la « masse calcinée ». Au point de vue de leur teneur en hydrate de strontiane, ainsi que l'analyse des résidus au point de vue de leur teneur en hydrate et carbonate de strontiane.

a) *Sel blanc, sel brun, sel essoré.* — Dans tous les cas le dosage de l'hydrate de strontiane se fait par titrage avec de l'acide azotique 3/4 normal (voir remarque I, p. 336). On dissout 10 gr. de sel dans une fiole de 500 cm³ avec de l'eau bouillante, on remplit jusqu'au trait avec de l'eau chaude, on mélange, on filtre si c'est nécessaire et on emploie 50 cm³ de liquide chaud (= 1 gr. de sel) pour le titrage (phtaléine ou tournesol). Le nombre de centimètres cubes employés multiplié par 10 donne la teneur centésimale de la substance analysée en hydrate de strontiane.

b) *Masse calcinée (briques).* — On prend 10 gr. d'un échantillon moyen bien pulvérisé que l'on traite dans une capsule en fer émaillé avec 500 cm³ d'eau chaude, on pèse la capsule et son contenu et on fait bouillir quelques minutes ; on ramène le poids à ce qu'il était auparavant en ajoutant de l'eau chaude, on filtre chaud et on emploie 50 cm³ de filtrat (= 1 gr. de substance) pour le titrage.

c) *Résidus.* — Les résidus sont essayés à l'état humide. Pour obtenir un bon échantillon moyen on transforme un échantillon un peu important en une bouillie fine.

Parmi les constituants des résidus, l'hydrate et le carbonate de strontiane ont seuls une certaine valeur; on détermine en outre la teneur en eau et l'insoluble. On comprend sous ce dernier nom les parties restant réellement insolubles dans les acides dilués ainsi que l'alumine et l'oxyde de fer précipitables par l'ammoniaque.

1. *Détermination de la teneur en eau.* — On dessèche 10 gr. de bouillie à 110° C, jusqu'à poids constant (la teneur en eau s'élève de 50 à 60 o/o.

2. *Dosage de l'hydrate de strontiane.* — On opère comme pour la masse calcinée, mais ici la teneur dépasse rarement 0,5 o/o et on peut opérer en solutions froides.

On pèse 20 gr. de résidu humide et, dans une capsule, on les porte à l'ébullition avec de l'eau, six à huit fois en quelques minutes, on réunit les liquides dans une fiole de 500 cm³, on laisse refroidir, on remplit jusqu'au trait, on mélange et on filtre.

On prend pour le titrage 250 cm³ du filtrat (= 10 gr. de résidu) et on emploie l'acide azotique 3/4 normal.

Le nombre de centimètres cubes d'acide employés donne directement la teneur centésimale de la bouillie humide en hydrate de strontiane.

3. *Dosage du carbonate de strontiane.* — On fait bouillir dans une fiole de 500 cm³, 20 gr. de bouillie avec un peu d'eau et 25 cm³ d'acide acétique. Au liquide bouillant on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline; on dilue en remplissant presque jusqu'au trait, on laisse refroidir dans une fiole bouchée légèrement, on affleure, on mélange et on filtre.

On prend 100 cm³ du filtrat (= 4 gr. de résidu) dans lesquels on précipite à chaud le carbonate de strontium et le carbonate de calcium par addition d'une solution de carbonate d'ammoniaque, on rassemble le précipité sur un filtre, on le lave soigneusement et en crevant le filtre on le fait tomber dans un vase à précipiter puis on le dissout dans de l'acide azotique. On lave le filtre avec un peu de cet acide puis avec de l'eau chaude pour joindre à la masse principale du précipité des parcelles ayant pu rester sur le filtre. La solution azotique est évaporée.

Le résidu salin est séché à 110° et traité par 20 à 30 cm³ d'un mélange d'éther anhydre et d'alcool absolu qui dissout le nitrate de calcium. On facilite la dissolution en broyant la matière avec un mortier. Au bout de 12 heures on rassemble le résidu de nitrate de strontium sur un filtre taré, on le lave avec le mélange alcool-éther, on le sèche et on le pèse. Le poids de nitrate obtenu multiplié par 0,6973 donne la quantité de carbonate de strontium contenue dans 4 gr. de résidu.

4. *Dosage des insolubles.* — On fait bouillir 10 gr. de résidu humide avec de l'acide dilué, on sursature avec de l'ammoniaque, on filtre, on lave à l'eau chaude, on sèche, on calcine et on pèse.

Pour l'analyse des lessives finales voir également aux sous-produits, page 348.

II. Fourrages mélassés. — Depuis quelques années on prépare des fourrages mélassés en mélangeant de la mélasse encore chaude avec différentes matières végétales ayant un pouvoir absorbant considérable et possédant elle-même une grande valeur nutritive.

Ces matières végétales sont constituées par de la farine de tourbe, de la poudre de bruyère, de la paille broyée, des cossettes de betteraves desséchées, des germes de malt, des drèches, du son, de la tourbe, etc. On détermine la valeur de ces mélanges en dosant la teneur en eau, en sucre, en matières grasses et en azote.

1. *Détermination de la teneur en eau.* — On sèche 10 gr. à 105° dans une capsule de porcelaine plate jusqu'à poids constant.

2. *Détermination de la teneur en sucre.* — On dose le sucre par polarisation de l'extrait aqueux ; on pèse deux échantillons de 32 gr. 6 chacun le premier étant introduit dans une fiole de 250 cm³ et le second dans une fiole de 500 cm³ [1]. Après dissolution complète de la mélasse on ajoute une quantité suffisante de sous-acétate de plomb, on complète au trait, on mélange on filtre et on polarise au tube de 200 mm. La valeur obtenue doublée donnerait dans les deux cas la teneur en sucre du mélange si le volume des matières insolubles n'influençait pas considérablement le résultat.

On trouve le volume V de ces matières, y compris le précipité plombiqué à l'aide de la formule :

$$V = \frac{250(a - 2b)}{a - b},$$

dans laquelle a désigne la polarisation du filtrat de 250 cm³, b celle du filtrat de 500 cm³. La teneur réelle en sucre Z du mélange se calcule alors d'après la formule :

$$Z = \frac{2a(250 - V)}{250}.$$

Si l'on admet que la teneur moyenne en sucre des mélasses de betteraves ordinaires est de 48 o/o on pourra calculer à l'aide de la teneur en sucre ainsi déterminée la teneur approximative en mélasse d'un fourrage. Si l'on a trouvé par exemple 29,4 o/o de sucre le fourrage contient environ 60 o/o de mélasse $\left(\frac{48}{100} = \frac{29,4}{x}\right)$.

3. *Dosage des matières grasses.* — On dessèche 25 gr. de matière pendant trois heures à l'étuve à 80° C. ; après refroidissement et nouvelle pesée on réduit en poudre fine. On en prélève la quantité correspondant à 5 gr. de substance non séchée que l'on traite sur un petit filtre par envi-

[1] Le rapport 32,6 à 250 cm³ et 500 cm³ est égal à celui de 13 gr. (demi-poids normal) à 100 cm³ et 200 cm³.

ron 100 cm³ d'eau froide pour enlever le sucre ; après dessiccation superficielle on place le tout dans une sorte de capsule en papier-filtre que l'on introduit dans le vase III (fig. 181). On recouvre avec un tampon de coton de verre et on sèche complètement à 100°-110°.

Pour l'extraction de la graisse on peut se servir de l'extracteur de Frühling (fig. 181). Il se compose d'un vase III muni d'un tube siphon placé tout près de la paroi. Après avoir retiré le couvercle on le place

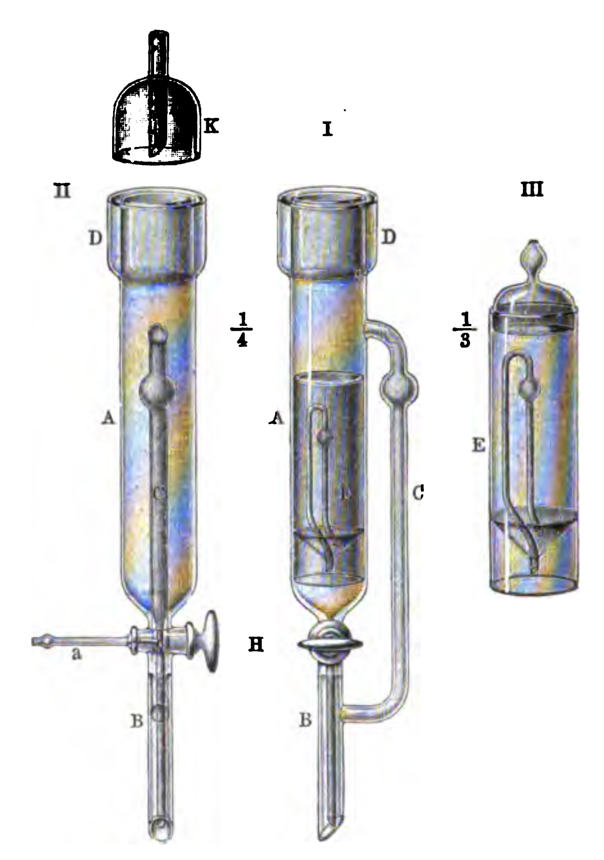


Fig. 181. — Extracteur de Frühling.

dans le tube I qui peut être relié par une fermeture à mercure D avec le réfrigérant à reflux K. Le tube I est relié en B à un ballon taré dans lequel on a ensuite introduit de l'éther. On distille au bain-marie et les vapeurs, condensées par le réfrigérant tombent dans le vase III puis dans le ballon au moyen du siphon. Après une extraction d'environ six heures le dégraissage est terminé, on relie *a* au moyen d'un tube de caoutchouc avec un long tube de verre débouchant dans un flacon et au moyen du robinet à trois voies H on recueille graduellement l'éther dans ce flacon. On dessèche le ballon et le résidu de l'extraction pendant trois heures à l'étuve et on pèse.

4. *Dosage de l'azote.* — On l'effectue par la méthode de KJELDAHL (voir chapitre « engrais commerciaux »). Le poids de l'azote trouvé multiplié par 6,25 donne la teneur en protéine (coefficient usuel) [1].

Sous-produits

I. Pulpe de betteraves (cossettes épuisées). — Au cours de la fabrication on dose dans les cossettes épuisées l'eau et le sucre. On prépare d'abord au moyen du hache-viande ou d'un autre appareil de broyage une pulpe fine en partant d'un échantillon moyen prélevé très soigneusement.

1. *Dosage de l'eau.* — On dessèche 10 à 20 gr. de pulpe non tassée dans une capsule de porcelaine plate à 105° C. jusqu'à poids constant.

2. *Dosage du sucre.* — On l'effectue par la digestion alcoolique ou la digestion aqueuse à chaud comme il a été indiqué page 270 et suivantes. Pour 52 gr. de pulpe on emploie 1 à 2 cc. de sous-acétate de plomb. Pour la polarisation de ces solutions pauvres en sucre on emploiera de préférence des tubes de 400 mm.

[*Pulpe sèche.*— Dans la pulpe sèche de sucrerie qui commence à prendre un certain développement comme fourrage, il y a intérêt à doser, en plus du saccharose, les réducteurs que l'on retrouve, proportionnellement à la matière sèche, en plus grande quantité que dans la pulpe humide. Ils proviennent soit des sucres réducteurs qui se trouvent dans toutes les betteraves mêmes normales, soit d'une transformation d'une légère quantité de saccharose pendant la dessiccation].

II. Ecumes. — 1. *Dosage du sucre.* — Les écumes contiennent toujours une certaine quantité de sucre même si elles ont été très bien lavées.

Ce sucre se trouve soit à l'état libre soit à l'état de saccharate.

La détermination de cette perte en sucre pour l'usine est l'objet d'un contrôle constant de la part du laboratoire. On pèse 50 gr. d'écumes fraîches bien mélangées; on ajoute 15 à 16 gr. de nitrate d'ammoniaque cristallisé et 100 cm³ d'eau. On délaie le tout à l'état de bouillie homogène dans une capsule de porcelaine. Le saccharate contenu est décomposé dans ces conditions tandis que le carbonate de calcium n'est pas modifié et reste insoluble dans le liquide. On fait passer tout le contenu dans une fiole de 200 cm³, on ajoute 10 à 15 cm³ de sous-acétate de plomb, on remplit jusqu'au trait, on mélange, on filtre et on polarise [2].

[1] La mélasse contient l'azote principalement à l'état d'acides amidés, de bétaïne, de sels ammoniacaux, etc. La tourbe n'en contient en général qu'à l'état d'ammoniaque. Le calcul généralement effectué pour transformer l'azote en protéine n'est donc pas véritablement justifié.

[2] Dans ce cas il ne faut employer que des tubes de verre et de préférence ceux qui sont munis de garniture en caoutchouc durci car le liquide ammoniacal attaque fortement le laiton et la liqueur se colore en bleu.

Les degrés lus donnent directement la teneur centésimale en sucre des écumes fraîches et cela d'après les considérations suivantes :

Les écumes sortant du filtre contiennent en moyenne 50 o/o de carbonate de calcium dont le poids spécifique est de 2,9. Par suite les 25 gr. de carbonate de calcium contenus dans les 50 gr. d'écumes occupent un volume de 8 cm³ 02, de telle sorte qu'après affleurement à 200 cm³ la fiole ne contient que 191 cm³ 38 de liquide qui renferme le sucre contenu dans les 50 gr. d'écumes. Mais le rapport 50 gr. à 191,38 est presque exactement le même que celui du poids normal 26 gr. à 100 cm³. Même pour un accroissement ou une diminution de la teneur en carbonate de calcium de 10 o/o le résultat serait peu modifié ; ainsi pour 5 o/o de sucre on aurait une erreur en plus ou en moins de 0,05 o/o erreur négligeable étant donné le peu d'homogénéité des tourteaux.

2. *Dosage de l'acide phosphorique et de l'azote.* — L'analyse des écumes au point de vue de leur valeur comme engrais (acide phosphorique et azote) s'effectue suivant les procédés indiqués dans le chapitre traitant des engrais commerciaux. Dans le premier cas on emploie 25 gr. et dans le deuxième cas 5 gr. de substance desséchée.

III. Eaux résiduaires. — *Eaux de dégraissage des filtres à noir. Eaux de condensation. Eaux des presses.* — En général dans l'analyse de ces eaux on se borne à la détermination de la teneur en sucre. Si dans cartains cas il faut doser également l'eau, le non-sucre et les cendres on opère comme dans le cas du jus de diffusion (p. 290) en opérant sur une quantité plus grande de substance.

1. *Dosage du sucre.* — On effectue la recherche qualitative au moyen de la réaction à l'α-naphtol (p. 272).

Pour le dosage, on prélève 100 cm³ de liquide dans une fiole jaugée séchée, on ajoute 10 cm³ de sous-acétate de plomb (ou moins en complétant à 110 avec de l'eau) et on passe au polarimètre. Le pouvoir augmenté de 1/10 et multiplié par 0,26 donne la teneur centésimale en sucre. Si cette teneur est trop faible on évapore au bain-marie 500 cm³ de liquide après addition de quelques gouttes de carbonate de soude ou de lait de chaux, jusqu'à un faible volume, on transvase le résidu dans une fiole de 100 cm³, on rend légèrement acide avec de l'acide acétique, on ajoute du sous-acétate de plomb et on polarise. Le résultat calculé comme précédemment et divisé par 5 donne la teneur centésimale en sucre.

[*Procédé chromo-microsaccharimétrique pour la recherche et le dosage rapide des sucres, dans les eaux de condensation des sucreries, etc., et dans tous les liquides pouvant renfermer depuis quelques milligrammes jusqu'à 0,1 et 0,2 de matière sucrée de* H. Pellet *et* Giesbers. — On sait l'intérêt considérable qu'il y a en sucrerie notamment (et en raffinerie) à savoir rapidement si les eaux de condensation renferment du sucre et combien elles en contiennent. Jusqu'ici on s'est borné à faire usage du saccharimètre qui n'est pas suffisamment sensible pour la plupart des cas.

Le procédé par évaporation est excellent, mais long et peu pratique, par conséquent, pour le service journalier.

Voici entre autres choses les objets et réactifs nécessaires à ce dosage.

Un demi-litre réactif α-naphtol.

Quatre pipettes de 5 cm³ divisées en 1/4 de cm³.

Des tubes grand modèle avec divisions à 5 cm³, 7 cm³ et 7 cm³ 1/2.

Des tubes petit modèle avec divisions à 2 cm³ 1/2, 3 cm³ 1/2 et 3 cm³ 3/4.

Quatre tubes témoins contenant par litre 0,1-0,05-0,025 et 0,01 de sucre.

Une chambre noire pour comparaison des teintes avec pied démontable.

Un demi-litre d'acide sulfurique pur.

Quatre flacons renfermant des solutions sucrées aux titres des tubes témoins, 0,1-0,05-0,025 et 0,010 de sucre par litre.

Un flacon de teinture de tournesol.

Un flacon de lait de chaux.

Une burette de 25 cm³ et son support.

Un flacon contenant une liqueur sucrée à 1 0/0.

Le mode opératoire est le suivant :

1° Les tubes gradués à réaction doivent être parfaitement lavés.

On ne doit les essuyer ni avec des linges, ni avec du papier à filtrer.

Après les avoir rincés à l'eau distillée, il est préférable de les laisser sécher à l'air.

Du reste on peut employer de suite les tubes humides à la condition d'avoir laissé égoutter quelques instants la plus grande partie de l'eau retenue intérieurement;

2° On met 5 cm³ d'*acide sulfurique pur*, c'est-à-dire jusqu'au premier trait;

3° On verse le long des parois du tube 2 cm³ de la solution à examiner *et sans agiter*;

4° On laisse tomber 1/2 cm³ de la liqueur « réactif » et l'on agite de suite pour avoir un mélange parfait.

Il se produit uu grand échauffement et s'il y a du sucre, on observe une teinte violacée analogue à celle du tournesol neutre; elle est d'autant plus intense qu'il y a plus de sucre.

Pour les essais ordinaires, en fabrique, surtout lorsqu'ils sont nombreux, et qu'on parvient à faire deux fois par jour de 20 à 30 essais, on utilise le tube gradué à 2 cm³ 5, pour l'acide sulfurique et à 3 cm³ 5, pour ajouter 1 cm³ du liquide à examiner.

Dans ces conditions, on supprime l'emploi de la pipette pour les essais courants; on le remplace par la burette.

On met 1/4 ou 1/5 de cm³ de réactif et on observe alors les tubes représentant une série de 5, 10 ou 20 essais, placés dans des porte-tubes ayant des numéros ou des étiquettes correspondant toujours aux mêmes appareils. Après un examen on trouve qu'il y a une coloration, très faible, sensible ou forte.

C'est alors qu'on cherche à quelle dose la teinte obtenue correspond, et pour cela on opère de la manière suivante :

On a fait quelques essais comme il a été dit ci-dessus. Mais au lieu d'employer une eau à étudier, on utilise les solutions sucrées types contenues dans le nécessaire.

Pour avoir un volume suffisant de liquide à examiner au colorimètre, on prend toujours pour ce genre d'essais les tubes à 5 cm^3 d'acide sulfurique.

On met donc 5 cm^3 d'acide sulfurique, puis 2 cm^3 de la solution sucrée à 0 gr. 01 par litre et 1/2 cm^3 du réactif (*plutôt moins que plus*). On agite et l'on observe la teinte obtenue, après quelques secondes d'agitation.

On procède de même avec les autres liqueurs sucrées et on se fait ainsi aux teintes des tubes correspondant aux divers liquides titrés.

Dans les tubes témoins on a placé du tournesol sensibilisé ayant à peu près la teinte correspondant aux quatre titres des solutions sucrées types. Si les liquides des tubes venaient à s'altérer, il suffirait d'étendre le tournesol et de le neutraliser par une liqueur acide à un millième jusqu'à l'obtention de l'intensité et de la nature de la coloration violacée caractéristique donnée par l'alpha-naphtol. Cette teinte se conserve assez longtemps dans les tubes bien à l'abri des vapeurs acides ou ammoniacales du laboratoire.

Donc, lorsque l'essai de l'eau a été terminé et qu'on a constaté une coloration avec le tube 2 à cm^3 5 d'acide sulfurique, on le recommence avec le tube à 5 cm^3, en se servant de la pipette cette fois, et en mesurant le tout avec précaution.

On place le tube dans l'une des tubulures métalliques du colorimètre, puis on met dans l'autre tubulure métallique un des tubes témoins correspondant à 0,05 ou 0,01 de sucre par litre, et on voit à quelle teinte l'essai se rapproche.

On trouve par exemple que c'est la teinte correspondant à 0,025 de sucre par litre; on le note.

Cependant, la coloration peut être intermédiaire, et avec un peu d'habitude, on arrive à dire qu'il y a 0,03, 0,04 ou 0,015 de sucre par litre, ou bien 0,06, 0,075 ou 0,09.

Du reste, au besoin, on peut préparer des tubes témoins avec des liqueurs sucrées dont le titre est 0 gr. 06 ou 0 gr. 035 de sucre par litre. Cela est facile avec les pipettes spéciales pour chaque flacon.

Si la coloration obtenue est plus forte que celle du témoin correspondant à 0 gr. 1 de sucre par litre, on essaye la liqueur en n'employant que 1 cm^3, et on ajoute 1 cm^3 d'eau distillée, pour avoir au total le même volume et le même échauffement.

On double le résultat observé si la teinte peut être comparée avec les tubes témoins.

Si la coloration est encore trop forte, il est à présumer que le liquide

normal peut être examiné au saccharimètre, et on exécute le dosage ordinaire.

Avec ce procédé, on peut titrer des solutions ayant o gr. 5 à 1 gramme de sucre par litre, mais il ne faut pas exiger une exactitude rigoureuse par suite de la dilution forcée des liqueurs.

Les eaux ordinaires de condensation peuvent être examinées directement, mais certaines eaux troubles ou un peu colorées doivent être essayées après un traitement préalable au lait de chaux.

On défèque ainsi 100 cm^3 de liqueur avec un peu de lait de chaux et on filtre.

On a soin de laver le filtre à l'eau distillée, et d'essayer les dernières portions, afin de s'assurer qu'il n'y a rien dans le papier ou provenant du papier, qui puisse provoquer la coloration violacée; celle ci est fournie par bien d'autres substances que le sucre, telles que le glucose, le raffinose (et tous les sucres analogues), l'amidon, la fécule, les gommes, etc. Enfin la cellulose des fibrilles de papier, de chiffons, produit égalment la même coloration.

On voit qu'il faut opérer avec beaucoup de soins; du reste, c'est la même chose que la recherche soit qualitative ou quantitative. Aussi, lorsqu'on a obtenu une coloration, cela ne veut pas dire qu'il y a du sucre dans l'eau provenant de l'appareil correspondant. Avant de se prononcer définitivement et avant de chercher d'où peut provenir le sucre, il faut s'assurer qu'il existe bien réellement dans l'eau extraite de tel ou tel appareil. On doit alors prendre les précautions ci-après :

1° Renouveler l'essai sur l'échantillon apporté au laboratoire, soit une ou deux fois *avec le même tube bien rincé à l'eau distillée*;

2° Prendre le même verre à échantillon, le rincer à l'eau distillée et s'assurer que l'eau ne donne également rien avec le réactif dans les conditions spécifiées;

3° Envoyer chercher un nouvel échantillon de l'eau au même endroit et renouveler encore une ou deux fois l'expérience. S'il y a encore une coloration qui paraît toujours de même intensité ou à peu près [1], alors on voit si d'après la quantité il y a un remède à apporter.

En général, dans les conditions du travail courant. on peut prendre pour type la solution o gr. o5 de sucre par litre. On trouve le plus souvent une coloration un peu au-dessous, correspondant à o gr. o3o ou o gr. o4o de sucre par litre.

Quand on trouve plus de o gr. o5, avant de démonter un appareil quelconque, on le surveille à des intervalles rapprochés et on s'assure si la présence de sucre est constante, si elle augmente ou diminue. On décide ensuite s'il y a lieu de laisser le tout en état ou de remédier à la situation.

Pour les échantillons à apporter au laboratoire, nous conseillons

[1] Parce que quelquefois pendant ces essais la quantité de sucre renfermée dans l'eau peut varier ou même disparaître complètement, si par exemple la cause de cette présence est due à un entraînement passager.

d'avoir le nombre de verres voulus dans des paniers en fil de fer; que les mêmes verres soient toujours utilisé pour le même échantillon.

Ces verres ne doivent être employés qu'à ce service — bien entendu — et ils doivent être conservés à l'abri des poussières de sucre ou des projections de liquides sucrés. Par précaution, ils doivent être rincés à l'eau

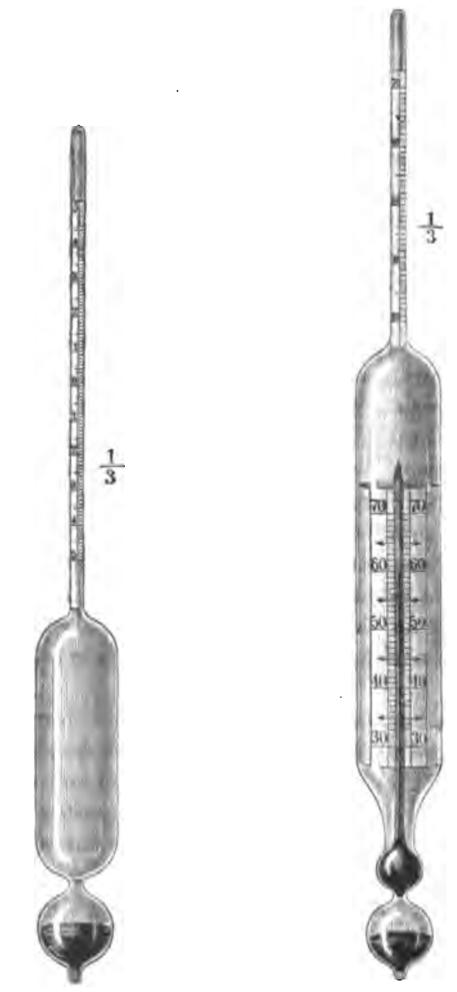


Fig. 182. — Aréomètre de dégraissage. Fig. 183. — Aréomètre de Langen.

distillée avant d'être mis en service, ou encore avec les liquides dont on doit prélever un échantillon pour l'essai.

On ne saurait trop prendre de précautions vu la sensibilité du procédé.

Aussi le nécessaire doit-il être mis à part, fermé, les flacons protégés. L'opérateur lui-même, qui a pu peser des mélasses, toucher aux sirops,

manipuler du sucre, étudier ou analyser des jus, doit se laver les mains avant de faire usage du nécessaire.

Avec un peu d'habitude et les soins de propreté indispensables, on parvient à titrer rapidement une solution contenant moins de 0 gr. 1 de sucre par litre, et cela avec une grande approximation, même sans tubes témoins. Il faut seulement posséder la pratique du procédé et avoir exécuté un certain nombre d'essais. Avec les témoins et les solutions titrées, on y parvient très rapidement. Avec de l'expérience, des liqueurs bien préparées, et des réactifs en bon état, on peut distinguer la différence de réaction donnée par de l'eau distillée et de l'eau renfermant 1 à 2 mgr. de sucre par litre.

Observations importantes. — L'acide sulfurique doit être absolument incolore. La liqueur réactif doit rester claire. Un essai témoin à l'eau distillée doit donner une coloration très faible jaune pâle.

Si la coloration est trop intense déjà, cela peut provenir de ce que l'acide sulfurique renferme déjà des substances organiques, ou de ce que l'eau distillée contient des impuretés.

On doit éviter l'emploi d'un excès de réactif qui tend à troubler le liquide et à donner des teintes n'ayant pas la netteté voulue.

Pour les liquides très faibles, on doit plutôt mettre moins que plus de 1/2 cm^3 pour 5 cm^3 d'acide sulfurique. En un mot, la quantité de réactif indiquée est un maximum et elle doit être diminuée pour les liquides supposés à moins de 0 gr. 05 de sucre par litre.

Moins on met de réactif, plus la teinte persiste. Elle augmente d'intensité pendant les premières secondes et devient stable ensuite; on doit donc examiner les teintes après une action de 30 à 40 secondes.

On peut procéder à l'observation des teintes à la lumière du jour ou à la lumière artificielle, pourvu qu'il y ait un verre dépoli ou opale interposé entre le tube et la source lumineuse, et qu'il n'y ait pas de réflexions gênantes pouvant fausser les indications[1].

Dans certaines eaux de générateurs par exemple où l'on soupçonne du sucre pour plusieurs raisons, on peut essayer avec ledit procédé et ne pas constater la coloration caractéristique bien que l'eau elle-même, par sa coloration plus ou moins forte, dénote la présence de principes sucrés plus ou moins altérés.

Le réactif doit être préparé par petites quantités. A la longue la solution d'alpha-naphtol s'altère complètement, on doit l'essayer avec les solutions titrées de sucre.]

Aréomètres de dégraissage. — Ce sont des aréomètres spéciaux dont l'échelle est établie de façon à pouvoir prendre la densité de jus très pauvres en sucre et à la température élevée (60 à 80° C.) à laquelle ils s'écoulent, ces jus devant être essayés sans refroidissement préalable (fig. 182).

[1] Lorsque les teintes sont assez rapprochées l'une de l'autre, on change les tubes de côté afin de s'assurer que c'est toujours le même tube qui est le plus ou le moins coloré et qu'il n'y a pas de différence par ce déplacement.

L'aréomètre est gradué de — 5° Brix à + 5° Brix avec une division en dixièmes de degrés, ses indications étant exactes à 17°5.

Tandis que l'instrument plonge jusqu'au zéro dans de l'eau à 17°5, il s'enfonce plus profondément dans des liquides chauds, et à 70° C. il indique également zéro dans une solution de sucre à 5 o/o ; à cette même température il indique — 1° dans une solution à 4 o/o, — 2° dans une solution à 3 o/o, — 3° dans une solution à 2 o/o, — 4° dans une solution à 1 o/o, et finalement — 5° dans l'eau à 70° C. L'ouvrier est prévenu de la division de l'aréomètre à laquelle l'eau de dégraissage doit être maintenue; après refroidissement à 17°5 l'aréomètre indique la teneur véritable.

L'aréomètre de Langen employé très fréquemment (fig. 183) renferme un thermomètre qui donne la température en degrés centigrades entre 30° et 70° et il porte gradués sur la tige les points d'affleurement de l'appareil plongé dans l'eau pure aux diverses températures comprises entre 30° et 70° C.

Si par suite dans de l'eau pure dont la température est comprise entre 30 et 70° les indications des deux échelles concordent, il y aura discordance dans un liquide plus dense et l'échelle aréométrique donnera un chiffre plus faible que l'échelle thermométrique.

Lorsque la teneur en sucre diminuera cette différence décroîtra constamment jusqu'à ce que, après dégraissage complet, les deux échelles donnent le même chiffre, quelle que soit la température.

IV. Lessives finales (eaux d'exosmose). — Les lessives finales provenant de l'élution des mélasses et des eaux d'exosmose contiennent à côté de petites quantités de sucre la majeure partie des sels et non-sucres organiques contenus dans les mélasses et sont employées comme engrais.

On a l'habitude de déterminer le poids spécifique et la teneur en sucre de ces liquides ainsi que leur teneur en potasse et en azote au point de vue de leur utilisation ultérieure.

1. *Détermination du poids spécifique.* — Etant donnée la grande dilution des liquides il est préférable d'employer l'aréomètre.

2. *Détermination de la teneur en sucre.* — On pèse 52 gr. (2 fois le poids normal) de lessive, on les introduit dans une fiole de 100 cm³ et on opère en vue de la polarisation exactement comme pour le dosage du sucre dans le saccharate de chaux (page 334). La valeur de la rotation divisée par 2 donne la teneur centésimale de sucre en poids.

3. *Détermination de la teneur en potasse.* — On évapore 50 cm³ de lessive dans une capsule de platine et on incinère le résidu comme il a été indiqué page 298. Le résidu redissous dans un peu d'acide chlorhydrique est introduit dans une fiole de 200 cm³, on précipite l'acide sulfurique contenu par une solution de chlorure de baryum en évitant un excès et on remplit jusqu'au trait sans filtrer. Dans 25 cm³ du liquide clair (= 5 cm³ de lessive) on dose la potasse d'après les indications données au chapitre des « Engrais commerciaux » en se servant de chlorure de platine.

4. *Détermination de la teneur en azote.* — On emploie 25 cm³ de lessive et on utilise la méthode Kjeldahl (voir « Engrais commerciaux »).

Avant d'ajouter l'acide sulfurique on évapore la lessive dans le ballon lui-même aussi fortement que possible.

Produits accessoires

I. Eau. — En sucrerie on emploie l'eau à deux points de vue différents : d'un côté l'eau d'alimentation des chaudières, de l'autre, l'eau entrant dans la fabrication proprement dite.

L'eau servant à l'alimentation des chaudières doit être aussi douce que possible, c'est-à-dire qu'elle ne doit pas laisser de résidu trop considérable par évaporation. Indépendamment de cette teneur en résidu sec, il faut se préoccuper de la composition de ce dernier. Ainsi les eaux trés chargées en sulfate de chaux sont extrêmement nuisibles, car par évaporation elles donnent des incrustations très solides et très dures sur les parois des chaudières. Les eaux contenant beaucoup de matières incrustantes doivent en être débarrassées soigneusement avant leur entrée dans la chaudière.

Une bonne eau d'alimentation de chaudières ne doit également pas contenir de chlorures en proportions notables; le chlorure de magnésium est particulièrement nuisible car, sous l'influence de la température et de la pression, il donne de l'acide chlorhydrique qui attaque et détruit les parois intérieures des chaudières, les pompes, les soupapes et les conduites.

L'hydrogène sulfuré, les acides, les matières grasses et l'ammoniaque (dans les eaux de condensation) ne doivent pas non plus entrer dans la composition des eaux d'alimentation ; ces produits détériorent les chaudières et les canalisations.

L'eau employée dans la fabrication proprement dite pour épuiser les cossettes, éteindre la chaux, dégraisser les filtres, etc., doit être aussi pure que possible, douce et surtout exempte de sels de potasse car ceux-ci, facilement solubles, restent dans les jus, augmentent la proportion de mélasse et diminuent le salin des sucres lorsqu'ils existent en très grande quantité.

L'analyse de l'eau s'effectue ainsi qu'il a été décrit au chapitre « Eaux et eaux résiduaires ».

II. Pierre à chaux. — La pierre à chaux composée en majeure partie de carbonate de calcium fournit aux sucreries l'acide carbonique nécessaire pour la carbonatation ainsi que la chaux vive employée pour la défécation des jus. Plus un calcaire est pur meilleur il est pour l'un et l'autre emploi.

Les calcaires naturels renferment outre le carbonate de calcium des quantités variables de carbonate de magnésium, de sulfate de calcium, d'oxyde de fer, de silicates alcalins, d'argile et de sable, ainsi que des substances organiques.

La présence d'une grande quantité de sulfate de chaux et d'alcalis est

très nuisible car ces produits donnent par la cuisson des sels solubles dans l'eau et par suite dans le jus de betteraves, d'où l'inconvénient cité plus haut pour les eaux.

Une bonne pierre à chaux ne doit pas contenir plus de 0,4 o/o de gypse; après cuisson elle ne doit pas contenir plus de 0,15 à 0,20 o/o de potasse libre soluble. Les autres éléments sont plutôt gênants que nuisibles; la silice provoque la formation de croûtes dans les appareils d'évaporation; le sable et l'argile augmentent le poids de matière première et sont sans valeur dans les écumes dans lesquelles ils passent. La proportion de toutes ces impuretés ne doit pas dépasser 10 o/o (chiffre déjà très élevé).

1. *Dosage de l'humidité.* — On dessèche 10 gr. de pierre à chaux dans une étuve à 120°.

2. *Dosage des matières insolubles dans l'acide chlorhydrique (sable et argile).* — On délaie 5 gr. de calcaire en poudre avec 50 cm³ d'eau dans une capsule couverte d'un entonnoir, on ajoute 50 cm³ d'acide chlorhydrique, quelques gouttes d'acide azotique et on fait bouillir pendant trois ou quatre minutes; le résidu est filtré, lavé, séché, calciné et pesé.

On reçoit le filtrat et les eaux de lavage dans une fiole jaugée de 250 cm³ et après refroidissement on complète jusqu'au trait. Ce liquide bien mélangé sert au dosage des autres éléments.

3. *Dosage du sulfate de chaux.* — On prélève 100 cm³ du filtrat correspondant à 2 gr. de calcaire et on précipite à l'ébullition par une solution de chlorure de baryum. Le poids de précipité calciné, multiplié par 0,5828 donne la quantité correspondante de sulfate de calcium[1].

4. *Dosage de l'oxyde de fer et de l'alumine.* — On chauffe 100 cm³ du filtrat (= 2 gr. de calcaire) jusqu'à l'ébullition, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à réaction faiblement alcaline pour précipiter l'oxyde de fer et l'alumine. On maintient à une faible ébullition pour chasser l'ammoniaque libre jusqu'à disparition de son odeur, on filtre à chaud, on lave, on calcine et on pèse. Il n'est pas nécessaire de séparer le fer et l'alumine.

La filtration doit être aussi rapide que possible afin de ne pas former de carbonate de chaux dans le précipité sous l'influence de l'acide carbonique de l'air.

Les vapeurs dégagées par le liquide chaud empêchent l'accès de l'air. On filtre dans une fiole jaugée de 250 cm³, après lavage on rend le liquide fortement acide par addition d'acide acétique, après refroidissement on remplit jusqu'au trait et on mélange. La liqueur sert alors pour doser la chaux et la magnésie.

5. *Dosage du carbonate de calcium.* — La méthode la plus rapide pour doser le carbonate de calcium repose sur la détermination de l'acide carbonique contenu dans le calcaire. Cependant il faut remarquer à ce sujet

[1] La quantité d'oxyde de calcium contenue dans ce sulfate doit être déduite lors du dosage du carbonate de calcium. On l'obtient en multipliant la quantité de sulfate de calcium par le facteur 0,4116.

que l'on obtient en même temps l'acide carbonique provenant du carbonate de magnésium qui peut exister (calcaire dolomitique).

En général la teneur en magnésie est si faible que pratiquement ce mode de détermination est suffisant; mais s'il existe de grandes quantités de carbonate de magnésie, il faut déterminer la teneur en carbonate de chaux suivant *a*.

a) *Dosage par précipitation avec l'oxalate d'ammoniaque.* — Du filtrat provenant de la séparation du fer et de l'alumine on prélève 25 cm³ (= 0 gr. 2 de calcaire), on porte à l'ébullition et on les additionne d'une solution d'oxalate d'ammoniaque jusqu'à ce qu'une nouvelle addition ne produise plus de précipité. L'oxalate est filtré à chaud sur filtre taré, lavé avec de l'eau bouillante, séché à 100° C. et pesé[1].

Si par un essai préliminaire on a constaté l'absence de sulfate de chaux, on peut transformer directement le poids d'oxalate obtenu en carbonate de chaux en le multipliant par le facteur 0,6848; si le calcaire contenait une quantité dosable de sulfate de chaux il faudrait tenir compte de sa teneur en oxyde de calcium[2].

b) *Dosage par évaluation de la perte de poids due au départ de l'acide carbonique.* — On peut employer pour cette méthode l'appareil représenté par la figure 184.

Après avoir enlevé les parties B et C de l'appareil et taré exactement le ballon A, on introduit, dans ce dernier, au moyen d'un petit entonnoir 1 à 2 gr. de substance à analyser; le poids de substance introduite est alors déterminée par une seconde pesée, on ajoute alors un peu d'eau dans le ballon et on réunit les différentes pièces de l'appareil après avoir rempli B d'acide chlorhydrique et C d'un peu d'acide sulfurique concentré. On pèse à nouveau l'appareil ainsi préparé. En ouvrant le robinet C on fait couler très lentement l'acide chlorhydrique dans A; l'acide carbonique est mis en liberté, il passe dans l'acide sulfurique de C où il se dessèche et il sort finalement par *d'*. Lorsque la décomposition est terminée on chauffe avec précaution le contenu de A, on aspire de l'air au travers de l'appareil avec un tube de caoutchouc fixé en *d'* après avoir enlevé *a*, et ce jusqu'à ce que tout l'acide carbonique soit éliminé, on laisse refroidir et on pèse. La différence de poids correspond à l'acide carbonique contenu dans le calcaire; en la multipliant par 2,2727 on obtient la quantité de carbonate de chaux contenue dans la substance employée.

c) *Procédé rapide.* — Lorsque dans l'essai des calcaires, il ne s'agit que de doser le carbonate de chaux seul, on peut employer le procédé suivant.

On fait bouillir 5 gr. de calcaire réduit en poudre avec un mélange d'acides chlorhydrique et azotique dans un ballon de 500 cm³ en verre

[1] La composition de ce précipité $C^2O^4Ca + H^2O$ reste constante à cette température.

[2] Dans ce dernier cas on multiplie le poids d'oxalate de chaux par 0,3835 ce qui donne la quantité d'oxyde de calcium qu'il contient; on en retranche l'oxyde de calcium contenu dans le sulfate de chaux trouvé en 3) et la différence obtenue est transformée finalement en carbonate de chaux en la multipliant par 1,7857.

mince et on précipite le fer et l'alumine, par addition d'ammoniaque dans le même ballon à chaud, et sans avoir filtré préalablement. On fait bouillir le liquide jusqu'à disparition de l'odeur ammoniacale, on étend presque jusqu'au trait avec de l'eau distillée, on laisse refroidir dans le ballon, on ajuste au trait et on mélange. On filtre rapidement et dans 25 cm^3 du filtrat (correspondant à 0 gr. 25 de calcaire) on précipite la chaux à l'état d'oxalate après addition d'acide acétique. Le traitement du précipité et le calcul pour la transformation en carbonate de chaux s'effectuent comme précédemment ; si le calcaire contient du sulfate de chaux on dose l'acide sulfurique dans 200 cc. du filtrat (correspondant à 1 gr. 6 de calcaire) et la quantité d'oxyde de calcium qui lui correspond est déduite comme on l'a indiqué précédemment.

6. *Dosage de la magnésie.* — On introduit 200 cm^3 (correspondant à 1 gr. 6 de calcaire) du filtrat acétique obtenu lors du dosage du fer et de

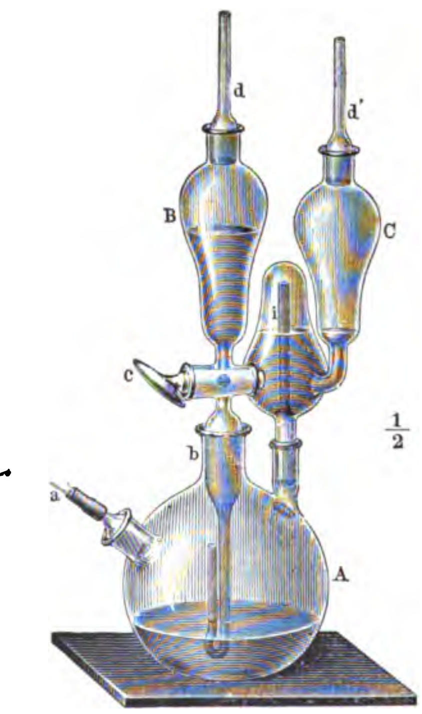


Fig. 184. — Appareil servant au dosage du carbonate de calcium.

l'alumine dans un ballon jaugé de 500 cm^3 et on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque.

Après refroidissement on affleure avec de l'eau, on mélange, on filtre et on ajoute à 300 cm^3 de filtrat 100 cm^3 d'ammoniaque et autant d'une solution de phosphate de soude. Le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien qui peut se produire est traité suivant les méthodes habi-

tuelles et pesé à l'état de pyrophosphate de magnésie. Le poids obtenu multiplié par 0,7575 donne la quantité correspondante de carbonate de magnésie.

7. *Dosage des alcalis.* — Comme ce dosage dans la solution chlorhydrique du calcaire est très compliqué et très long il est plus commode et plus rapide de l'effectuer sur la chaux cuite et de rapporter le résultat au calcaire brut par le calcul.

Si l'on n'a pas l'occasion de prélever un échantillon important de la matière à essayer après cuisson dans le four à chaux, on en chauffe quelques fragments pas trop gros dans un feu de charbon de bois au rouge blanc; après refroidissement on enlève les cendres et les particules de charbon et on conserve le produit grossièrement broyé dans des vases bien bouchés.

On introduit 150 gr. de calcaire cuit et broyé dans un flacon de 2 litres et on ajoute 1.500 cm³ d'eau distillée, on agite fréquemment jusqu'à désagrégation complète de la chaux, on refroidit si c'est nécessaire, on filtre sur un filtre à plis sec et on emploie 1.000 cm³ (correspondant à 100 gr. de chaux vive) pour le dosage.

On précipite d'abord la chaux dissoute en faisant passer de l'acide carbonique dans la solution chaude, on filtre et on évapore la solution claire dans une grande capsule de porcelaine après addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique; on termine l'évaporation au bain-marie jusqu'à siccité. Le résidu dissous dans 10 à 15 cm³ d'eau est additionné de quelques gouttes d'une solution d'oxalate d'ammoniaque pour précipiter les dernières traces de chaux et on filtre dans un creuset de porcelaine taré, on évapore à sec dans le creuset on calcine modérément et on pèse. L'augmentation du poids du creuset représente la quantité de chlorure de potassium provenant de 100 gr. de chaux cuite on la calcule en oxyde de potassium et on la rapporte au calcaire cru (1).

III. Chaux caustique. — Lorsqu'on a déterminé la composition chi-

[1] Exemple : Un calcaire à analyser contenant à l'état sec :

93,98 o/o	de carbonate de calcium	
1,14	— —	magnésium
4,88 o/o	d'autres matières	
100,00		

93,98 o/o de carbonate de chaux multipliés par le facteur 0,56 donnent 52,63 o/o de chaux vive et les 1,14 o/o de carbonate de magnésie donnent multipliés par 0,4784 0,54 o/o de magnésie. La quantité de chaux cuite obtenue sera donc de 52,63 + 0,54 + 4,88 = 58,05 o/o, les matières étrangères 4,88 n'étant pas en général modifiées après la cuisson. 100 gr. de cette chaux cuite ont donné par les méthodes indiquées 0 gr. 0950 de chlorure de potassium, or 100 gr. de calcaire donnent 58,05 de chaux. Le calcaire aurait donc donné $\frac{0,0950 \times 58,05}{100} = 0,055$ o/o de chlorure de potassium. En multipliant ce nombre par le facteur 0,6320 on obtient la quantité correspondante d'oxyde de potassium soit 0,035 o/o. On ne peut naturellement pas donner ce chiffre avec les chiffres centésimaux concernant les autres substances car la potasse était à l'état de silicate ; on donne le nombre séparément avec une explication.

mique du calcaire employé pour préparer la chaux on peut en déduire avec suffisamment d'exactitude la composition de la chaux cuite. Comme l'analyse du calcaire est plus simple et la prise d'échantillon plus facile que pour la chaux caustique qui se modifie continuellement en fixant l'acide carbonique et l'humidité de l'air, il faut préférer ce mode de calcul à une analyse directe.

100 parties de calcaire donnent comme chaux cuite la différence entre ce calcaire et l'acide carbonique plus l'humidité enlevée par la cuisson.

Si l'on veut faire l'analyse sur la chaux cuite, on déterminera outre la teneur en chaux, la teneur en potasse caustique, en silice et sable, en oxyde de fer et alumine, en magnésie et en sulfate de chaux ou gypse. Généralement la chaux cuite, quand elle n'est pas parfaitement enfermée contient aussi un peu d'eau d'hydratation ; dans les chaux mal cuites ou préparées depuis longtemps il peut être nécessaire de déterminer l'acide carbonique restant ou fixé à nouveau sous l'action de l'air.

Pour l'analyse on broie finement un bon échantillon, on le préserve de l'influence de l'air atmosphérique de l'absorption de l'eau et de l'acide carbonique dans un vase clos. Pour les mêmes raisons les différentes pesées devront être effectuées aussi rapidement que possible.

1. *Dosage de l'eau d'hydratation.* — Dans un creuset muni de son couvercle on chauffe sur une flamme 3 à 4 gr. de chaux en poudre au rouge faible pendant 5 minutes environ, on laisse refroidir dans le dessiccateur et on pèse à nouveau.

La perte de poids est considérée comme eau d'hydratation.

2. *Dosage de la silice et du sable.* — On délaie dans une capsule en porcelaine 5 gr. de chaux en poudre avec 50 cm^3 d'eau environ et on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à obtention d'une solution claire. Cette dernière est évaporée à siccité et on termine dans l'étuve à 110° C. ; on humecte la masse refroidie avec de l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'eau bouillante et on filtre.

Le résidu de silice et de sable est lavé, calciné et pesé. La séparation du sable et de la silice n'est pas nécessaire. Le liquide chlorhydrique joint aux eaux de lavage est étendu à 250 cm^3 et employé exactement comme dans le cas de l'analyse des calcaires pour doser le sulfate de chaux, l'oxyde de fer et l'alumine, l'oxyde de calcium et l'oxyde de magnésium.

Le dosage des alcalis et de l'acide carbonique s'effectue également comme pour des calcaires. Dans les sucreries il est suffisamment exact de déterminer la teneur en chaux caustique d'un lait de chaux par une simple détermination aréométrique. Blattner a calculé la table suivante correspondant à l'emploi de l'aréomètre Beaumé.

TABLE XII

Sur la teneur d'un lait de chaux en chaux caustique (température 15° C.) [1].

Degré Beaumé	Poids spécifique	Chaux (CaO) °/o cc.	Chaux (CaO) °/o gr.	Degré Beaumé	Poids spécifique	Chaux (CaO) °/o cc.	Chaux (CaO) °/o gr.
1	1,007	0,75	0,74	16	1,125	15,90	14,13
2	1,014	1,65	1,64	17	1,134	17,00	15,00
3	1,022	2,60	2,54	18	1,142	18,10	15,85
4	1,029	3,60	3,50	19	1,152	19,30	16,75
5	1,037	4,60	4,43	20	1,162	20,60	17,72
6	1,045	5,60	5,36	21	1,171	21,80	18,61
7	1,052	6,50	6,18	22	1,180	22,90	19,40
8	1,060	7,50	7,08	23	1,190	24,20	20,34
9	1,067	8,40	7,87	24	1,200	25,50	21,25
10	1,075	9,40	8,74	25	1,210	26,80	22,15
11	1,083	10,40	9,60	26	1,220	28,10	23,03
12	1,091	11,50	10,54	27	1,231	29,50	23,96
13	1,100	12,60	11,45	28	1,241	30,90	24,90
14	1,108	13,70	12,35	29	1,252	32,40	25,87
15	1,116	14,80	13,26	30	1,263	33,90	26,84

[*Dosage de la chaux soluble dans l'eau sucrée.* — On pèse 5 gr. de matière représentant l'échantillon moyen qu'on met dans une capsule de platine ou de porcelaine avec de l'eau et on chauffe pour hydrater rapidement la chaux. Cela fait on verse peu à peu le lait préparé dans une solution sucrée mise dans un ballon de 250 cm^3.

On met 50 cm^3 d'une solution sucrée à 20 o/o de sucre. On agite, on complète peu à peu à 250 cm^3 et on examine s'il y a des grumeaux à détruire. On agite, on filtre, on prélève 50 cm^3 ce qui correspond à 1 gr. de matière et on titre avec une liqueur titrée d'acide sulfurique telle que 1 cm^3 corresponde à 0 gr. 1 de CaO.]

IV. **Gaz de saturation.** — Ainsi que nous l'avons déjà vu on se sert de l'acide carbonique obtenu par cuisson du calcaire ou aussi de strontianite pour décomposer les saccharates contenus dans les jus ; la majorité des sucreries emploient également le gaz sulfureux que l'on prépare en faisant brûler du soufre pur dans des fours spéciaux.

On prélève en général l'échantillon pour l'analyse dans la conduite située immédiatement avant les bacs à saturation au moyen d'un robinet spécial.

[1] Blattner indique le procédé suivant : on plonge l'aréomètre dans le lait de chaux contenu dans une éprouvette un peu large qu'on tourne lentement sur la table de façon à lui communiquer continuellement de faibles secousses. Aussitôt que l'aréomètre ne s'enfonce plus on fait la lecture. On peut aussi, au moyen d'un aréomètre divisé en dixièmes de degré se rapprocher de 0°1 à 0°3 Bé du degré exact déterminé par la pesée.

Si l'on enfonce simplement l'aréomètre dans un lait épais, il perd toute sensibilité et on peut lire aussi bien 23° Bé que 30° Bé. Pour les laits étendus il faut opérer rapidement sinon on trouverait un chiffre trop faible par suite du dépôt de la chaux.

La méthode d'essai repose sur l'absorption des acides gazeux par une lessive de potasse. La diminution du volume primitif permet d'en déduire la quantité d'acide absorbé.

A. *Acide carbonique.* — *Détermination de la teneur en acide carbonique.* — L'appareil le plus simple est celui de STAMMER (fig. 185).

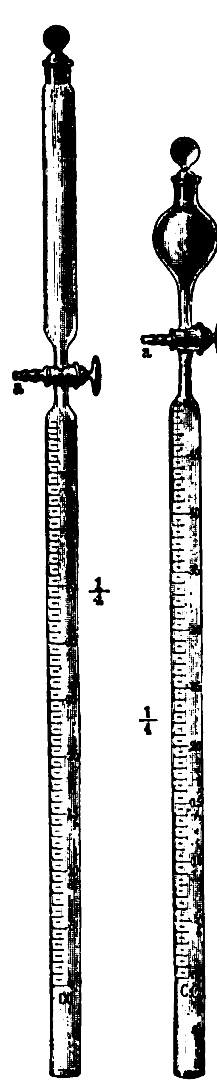


Fig. 185. — Appareil de Stammer.

Il consiste en un tube de verre divisé en 50 parties égales. Il porte à la partie supérieure un robinet à deux voies *a* surmonté d'un petit récipient cylindrique ou sphérique muni d'un bouchon rôdé. On place le tube dans une éprouvette remplie d'eau (fig. 186), on relie le caoutchouc du robinet de prise d'acide carbonique avec *a* et on laisse le gaz passer pendant quelques minutes à travers le tube et l'eau dans laquelle celui-ci est plongé. Lorsqu'on ferme le robinet de verre le tube est complètement rempli de gaz. On donne ensuite à l'appareil une position telle que le niveau de l'eau extérieure corresponde au zéro de la graduation et on ouvre le robinet pour que le niveau intérieur arrive au même point. Dans ces conditions le tube contient exactement 50 cm^3 de gaz et quelques centimètres cubes d'eau.

Dans le récipient supérieur on verse alors environ 20 cm^3 d'une lessive de potasse (1,23 à 1,30 de densité) on ouvre un peu le robinet pour mettre les deux parties du tube en communication et on laisse un peu de lessive entrer dans le tube. L'acide carbonique étant absorbé peu à peu l'eau monte dans le tube jusqu'à ce qu'elle occupe exactement le volume de l'acide carbonique. La partie gazeuse non absorbée par la lessive est de l'air atmosphérique qui était mélangé à l'acide carbonique. On soulève le tube de façon à faire coïncider les niveaux intérieur et extérieur de l'eau, on ouvre encore avec précaution le robinet *a* pour faire passer une nouvelle quantité de potasse, on ferme sous l'eau l'extrémité inférieure du tube, on agite vigoureusement, on replace le tube dans l'eau, on débouche à la partie inférieure et on l'abandonne ainsi pendant le temps nécessaire pour que la température devienne uniforme.

La diminution de volume multipliée par deux représente la teneur centésimale en acide carbonique du gaz de saturation.

L'appareil de Scheibler (fig. 187) est d'une manipulation plus compliquée mais plus agréable que le précédent.

En voici la description :

L'appareil se compose de deux tubes calibrés *nn'* et *rou* enfermés dans une sorte de vitrine ayant pour but de mettre les tubes à l'abri des variations de température que pourraient produire les courants d'air pendant la durée de l'expérience ; le tube *nn'* (tube mesureur) constitue une pipette jaugée présentant entre les marques *nn'* gravées sur le verre un volume de 100 cm³ exactement, il sert à mesurer le gaz soumis à l'analyse. L'autre tube à deux branches *rou* (tube à absorption présente également dans sa branche de gauche entre les points *r* et *o* une capacité de 100 cm³ et depuis *o* jusqu'à sa partie renflée il est divisé en 40 cm³ (par 1/5 de centimètre cube). Ce volume suffit car l'expérience a montré que les gaz de saturation ne dépassait jamais une teneur en acide carbonique de 40 o/o en volume. La branche de droite *u* est un tube droit non divisé et ouvert à sa partie supérieure ; elle sert de régulateur de pression afin de pouvoir mesurer sous la pression barométrique le gaz contenu dans la branche *ro*. L'extrémité inférieure des deux tubes *nn'* et *rou* est munie d'un bout de tuyau en caoutchouc avec pince, relié à un tube de verre descendant jusqu'au fond des flacons à deux tubulures C et B. Ces flacons constituent des réservoirs fermées pour les liquides nécessaires à l'analyse ; le flacon C qui communique avec la pipette jaugée *nn'* est rempli d'eau saturée d'acide carbonique tandis que le flacon B en communication avec le tube *rou* renferme une solution de potasse concentrée (1,25 à 1,30 de densité). On verse ces liquides par les tubulures des flacons de Woulf que l'on ferme ensuite à l'aide de bouchons en caoutchouc.

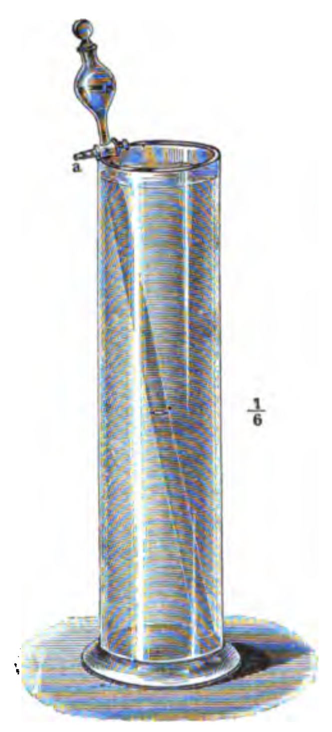


Fig. 186. — Eprouvette et appareil de Stammer.

Les extrémités *n* et *r* des deux tubes calibrés sont reliées directement aux deux ajutages d'un tube métallique fixé à la partie supérieure du support de l'appareil ; ce tube porte deux robinets *a* et *b*. Le robinet *b* est à trois voies (ses différentes positions que l'on reconnaît à la clef) sont représentées dans la figure 188.

Dans la position I la pipette *nn'* est en communication avec l'air extérieur (par le canal pratiqué dans la partie supérieure de la noix du robinet) ; dans la position II les tubes *nn'* et *rou* communiquent ensemble tandis que le canal supérieur s'ouvrant à l'air libre est fermé ; dans la position III la branche *rou* est en communication avec l'atmosphère ; enfin si l'on met la clef dans la position IV toutes les communications sont fermées. Le tube métallique portant le robinet *a* possède une troisième

ouverture sur laquelle est fixée le caoutchouc S destiné à amener dans la pipette *nn'* le gaz à essayer. L'extrémité libre du tuyau S communique avec un robinet à gaz adapté derrière la pompe à acide carbonique sur la conduite amenant le gaz aux bacs de carbonatation ; c'est d'ailleurs à cet endroit que l'appareil est fixé à demeure. Le gaz carbonique étant sous pression derrière la pompe, il est préférable, lorsqu'on ne se sert pas de

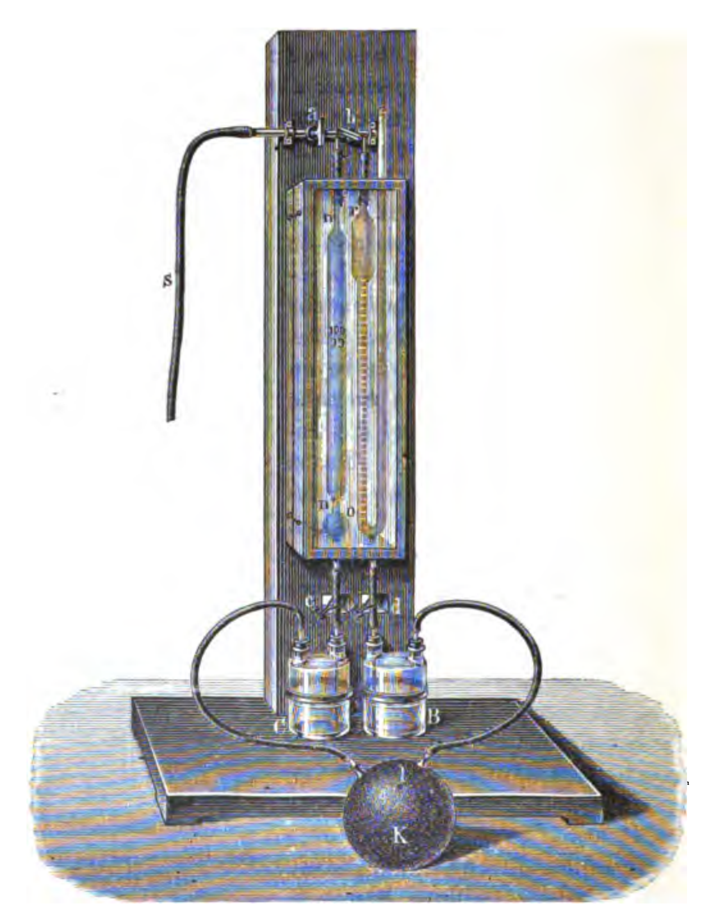


Fig. 187. — Appareil de Scheibler.

l'appareil, de laisser passer continuellement le gaz à travers le tuyau S et le robinet à trois voies placé dans la position I ; on peut prélever ainsi à chaque moment un échantillon de gaz toujours renouvelé. La perte qui résulte de cet écoulement continuel du gaz n'a pas grande importance.

Afin de remplir commodément les tubes *nn'* et *rou* avec les liquides contenus dans les flacons B et C on se sert de la boule en caoutchouc K qui communique avec les flacons B et C au moyen de tubes en caoutchouc. Si l'on presse la boule avec la main en obturant avec le pouce le

petit trou *l* dont elle est munie, l'air contenu dans les deux flacons B et C se trouvent sous pression et les liquides qu'ils renferment montent dans les tubes *nn'* ou *rou* dès que l'on ouvre la pince *c* ou la pince *d*. Pour vider les tubes on laisse simplement les liquides s'écouler en ouvrant les pinces *c* et *d* sans toucher à la boule K.

Le dosage de l'acide carbonique s'effectue de la façon suivante avec cet appareil :

A l'aide de la boule K on remplit d'abord exactement jusqu'aux marques *n* et *r* les deux tubes *nn'* et *rou* avec les liquides des flacons B et C. A cet effet (pour remplir par exemple la pipette *nn'*) on ferme le robinet *a*, on met le robinet à trois voies dans la position I, on ouvre le robinet *c* et avec la main on presse sur la boule en caoutchouc K; le liquide pénètre alors dans le tube *nn'* et le remplit peu à peu de bas en haut ; dès que le niveau du liquide a atteint exactement la marque *n* on ferme le robinet *c* (on peut aussi avant de fermer *c*, faire mon-

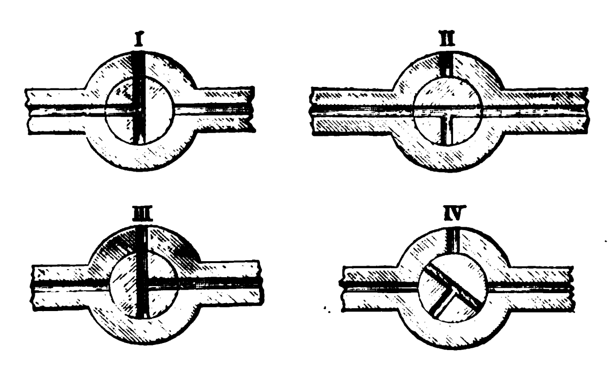


Fig. 188. — Schéma des différentes positions du robinet à 3 voies.

ter le liquide au-dessus de la marque *n*, puis l'amener exactement au trait en desserrant légèrement la pince).

On remplit de la même façon le tube à potasse *rou* jusqu'à la marque *r* en donnant au robinet à trois voies la position III, ouvrant la pince *d* et comprimant la boule K ; cela fait on remplit la pipette avec le gaz à essayer.

Pour cela on ouvre le robinet adapté sur la conduite, ainsi que le robinet *a*, on donne au robinet à trois voies la position I et on laisse alors le gaz arrivant par S se dégager dans l'atmosphère par *b* jusqu'à ce qu'on puisse être sûr que le tuyau S et le tuyau métallique soient remplis de gaz. Cependant pour être sûr que tout l'air est aussi expulsé du tube *nn'* au-dessus de la marque *n*, on remplit ce tube une ou deux fois avec le gaz de saturation et on le fait de nouveau sortir par l'orifice supérieur du robinet à trois voies. On procède comme il suit : on ferme le robinet à trois voies en lui donnant la position IV et le robinet *a* étant ouvert on ouvre la pince *c*, le tube *nn'* se remplit alors de lui-même de gaz; on ferme ensuite *a* on met le robinet à trois voies dans la position I et on comprime

la boule K afin que le gaz puisse se dégager dans l'atmosphère. Lorsqu'on a répété deux fois cette manœuvre on peut commencer l'expérience proprement dite.

On ferme le robinet à trois voies (position IV) on ouvre *a* et *c* et on laisse arriver dans le tube *nn'* un volume de gaz suffisant pour remplir non seulement *nn'* mais encore la boule soufflée au-dessous de n', le niveau du liquide étant par conséquent au-dessous de cette boule. On ferme ensuite complètement le robinet *a* et en comprimant la boule K, le robinet *c* étant ouvert on fait monter le liquide exactement jusqu'au trait *n'* (ou légèrement au-dessus pour laisser ensuite écouler l'excès) et on ferme le robinet *c*. Par cette dernière opération le gaz enfermé dans le tube *nn'* a subi une réduction de volume égale à celui de la boule de verre et il suffit alors d'ouvrir le robinet à trois voies pendant une ou deux secondes pour laisser échapper dans l'atmosphère l'excès de gaz contenu dans le tube *nn'*, c'est-à-dire pour amener le gaz qui se trouve dans le tube *nn'* à la même pression que celle de l'air extérieur. Cela fait on donne au robinet à trois voies la position II; le tube *nn'* est ainsi mis en communication avec le tube *rou* préalablement rempli jusqu'à la marque *r* avec de la lessive de potasse. Puis en ouvrant la pince *d* on laisse couler presque complètement la lessive de potasse qui se trouve dans la branche *n* afin de ménager un espace suffisant pour recevoir le gaz de saturation contenu dans la pipette *nn'*. Cela fait, le robinet *c* étant ouvert on fait passer dans le tube *rou* le gaz renfermé en *nn'* dans la mesure où l'ascension de la lessive de potasse dans le tube *u* le permet, on laisse ensuite le gaz retourner en *nn'* et ainsi de suite, c'est-à-dire qu'en pressant et relachant alternativement la boule K on fait monter et descendre 10 à 12 fois la lessive de potasse dans le tube *u* ce qui accélère beaucoup l'absorption de l'acide carbonique dans la branche *ro*. Enfin on refoule tout le gaz exactement jusqu'au trait *n* dans le tube à absorption *ro*, on ferme la pince *c* et on amène la lessive de potasse exactement à la même hauteur dans les deux branches du tube *rou* (en laissant couler ou en faisant monter de la lessive de potasse par le robinet *d*), on ferme alors le robinet à trois voies (position IV) on attend quelques instants et on lit le niveau de la potasse sur l'échelle du tube gradué, après avoir, si c'est encore nécessaire, établi l'égalité parfaite des niveaux dans les deux branches. Le nombre lu indique immédiatement, sans correction, la teneur centésimale en acide carbonique du gaz essayé (en volume).

[*Carbonimètre Raffy.* — On utilise beaucoup en France le carbonimètre Raffy dont la manipulation est excessivement simple. Il se compose d'une éprouvette graduée de 0 à 100, le point 100 étant au haut de l'échelle et le point 0 à quelques centimètres seulement du fond de l'éprouvette. Celle-ci porte à sa partie supérieure une garniture munie d'un robinet à deux voies qui s'ouvrent ou se ferment en même temps. L'une des deux tubulures se prolonge jusqu'au fond de l'éprouvette.

Le robinet étant ouvert on fait arriver le gaz par la tubulure la plus longue et cela pendant un temps suffisant pour permettre au gaz carboni-

que de déplacer l'air primitivement contenu. On ferme le robinet, on remplace le caoutchouc ayant amené le gaz par un entonnoir et on introduit dans l'éprouvette, jusqu'au trait *o*, une solution de soude. On a ainsi un volume de gaz égal à 100. On ferme le robinet, on agite de façon à absorber tout le gaz carbonique et on retourne l'éprouvette dans un réci-

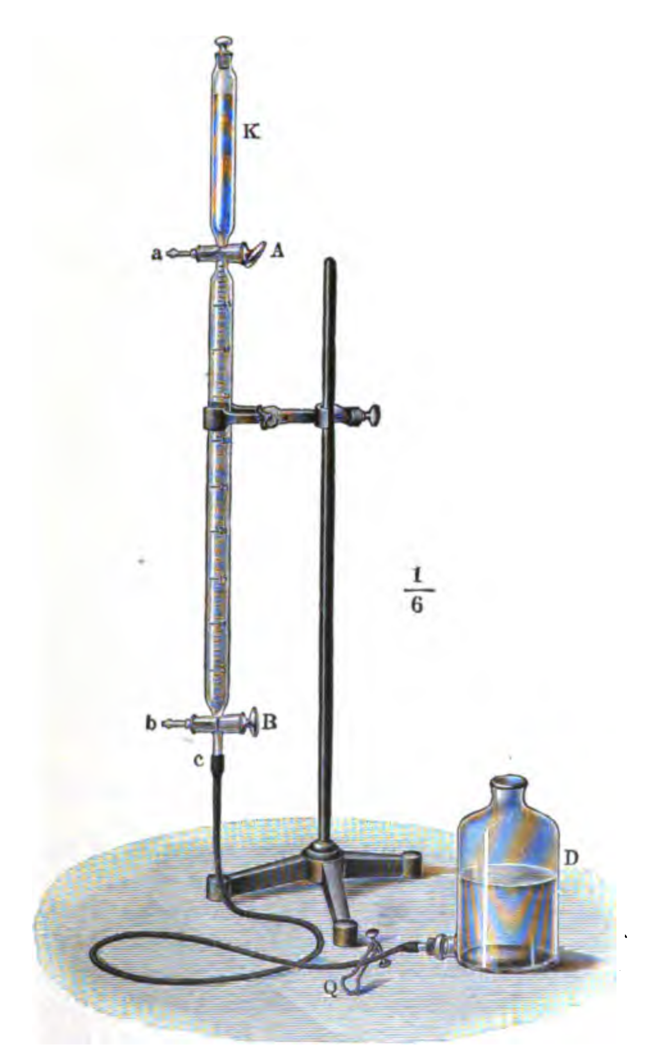


Fig. 189. — Tube gradué servant au dosage de l'acide sulfureux.

pient plein d'eau. En ouvrant le robinet l'eau monte dans l'éprouvette et après avoir mis les liquides intérieur et extérieur au même niveau, on ferme à nouveau. On retourne l'appareil sur son pied et on lit la division à laquelle l'éprouvette s'arrête. On a ainsi le o/o de CO^2 contenu dans le gaz].

2. *Recherche de l'acide sulfureux.* — On fait passer quelque temps le gaz à essayer dans de l'empois d'amidon étendu coloré en bleu par addition d'une solution d'iode ioduré, ou bien dans une solution d'indigo additionnée d'une petite quantité de chlorate de potasse. En présence d'acide sulfureux ces deux liquides se décolorent.

3. *Recherche de l'hydrogène sulfuré.* — L'acide sulfureux et l'hydrogène sulfuré ne peuvent pas exister en même temps car ils se décomposent mutuellement; si donc on a mis en évidence la présence d'acide sulfureux il est inutile de rechercher l'hydrogène sulfuré.

En l'absence d'acide sulfureux on recherche l'hydrogène sulfuré soit simplement à l'odeur, soit au moyen du papier à l'acétate de plomb qui noircit par H^2S.

B. *Acide sulfureux.* — Pour doser l'acide sulfureux on se sert d'un tube gradué de 50 cm^3 muni de deux robinets A et B percés dans leur axe (fig. 189).

On remplit K de lessive de potasse, le flacon D étant à moitié plein d'eau ; on soulève ce dernier de façon à remplir d'eau le caoutchouc jusqu'à ce que le liquide sorte en *b*. On réunit alors le robinet de prise de gaz avec *a*, on place les deux robinets A et B de façon à ce que le gaz puisse entrer par *a* et sortir par *b* et on laisse le tube complètement sec se remplir de gaz. On ferme alors les robinets; si le gaz était chaud on le laisserait refroidir et en ouvrant rapidement le robinet B on supprime le petit excès de pression à l'intérieur du tube.

En disposant d'une façon convenable les robinets A et B on laisse d'abord couler de la lessive dans le tube; l'acide sulfureux est absorbé et est remplacé par de l'eau de D. On agite le tube et on lit le volume absorbé après avoir laissé la température s'égaliser et en se servant du flacon D pour amener le gaz contenu dans le tube à la pression atmosphérique. Le volume absorbé multiplié par 2 donne la teneur centésimale en acide sulfureux du gaz analysé.

V. Noir animal. — Le noir animal employé en sucrerie est obtenu par la carbonisation des os à l'abri de l'air.

Il sert pour la décoloration et la purification des jus par filtration sur le charbon grossièrement pulvérisé dont l'action repose sur la propriété connue de précipiter et de retenir les matières colorantes, les sels, etc. Il n'est plus employé actuellement qu'en raffinerie et pour la fabrication du sucre blanc. Quand, après un certain temps d'usage il est complètement chargé de matières étrangères, son action cesse et il est nécessaire de le revivifier par un traitement approprié afin de le rendre à nouveau actif.

Suivant la matière première employée pour sa fabrication, la composition du noir animal varie approximativement dans les limites suivantes :

Carbone	7,5 à	11,5 0/0
Carbonate de calcium	6,0	8,0
Sulfate de calcium	0,15	0,25
Phosphate de calcium	75,0	80,0

Phosphate de magnésium . . .	0,8	1,4 o/o
Chlorures alcalins	0,2	0,5
Silicates	0,5	0,8
Oxyde de fer.	0,2	0,3
Combinaisons azotées et sulfatées .	0,5	1,4

A ces substances il faut ajouter une quantité variable d'eau ainsi que des impuretés sableuses et argileuses. L'élément qui détermine en sucrerie la valeur du noir animal et le carbone.

L'analyse chimique du noir animal pendant le cours de la fabrication, comprend le dosage du carbonate et du sulfate de chaux, du carbone, du sulfure de calcium, des substances organiques, la détermination du pouvoir décolorant, enfin la détermination du pouvoir absorbant vis-à-vis du sucre ; lorsqu'il s'agit de noir neuf on dosera l'humidité et les impuretés (sable et argile) ; enfin c'est la teneur en acide phosphorique qui a une importance capitale pour la vente des déchets du noir. Pendant la fabrication, les dosages de magnésie, de fer, de chlorures alcalins, etc., n'ont aucune signification.

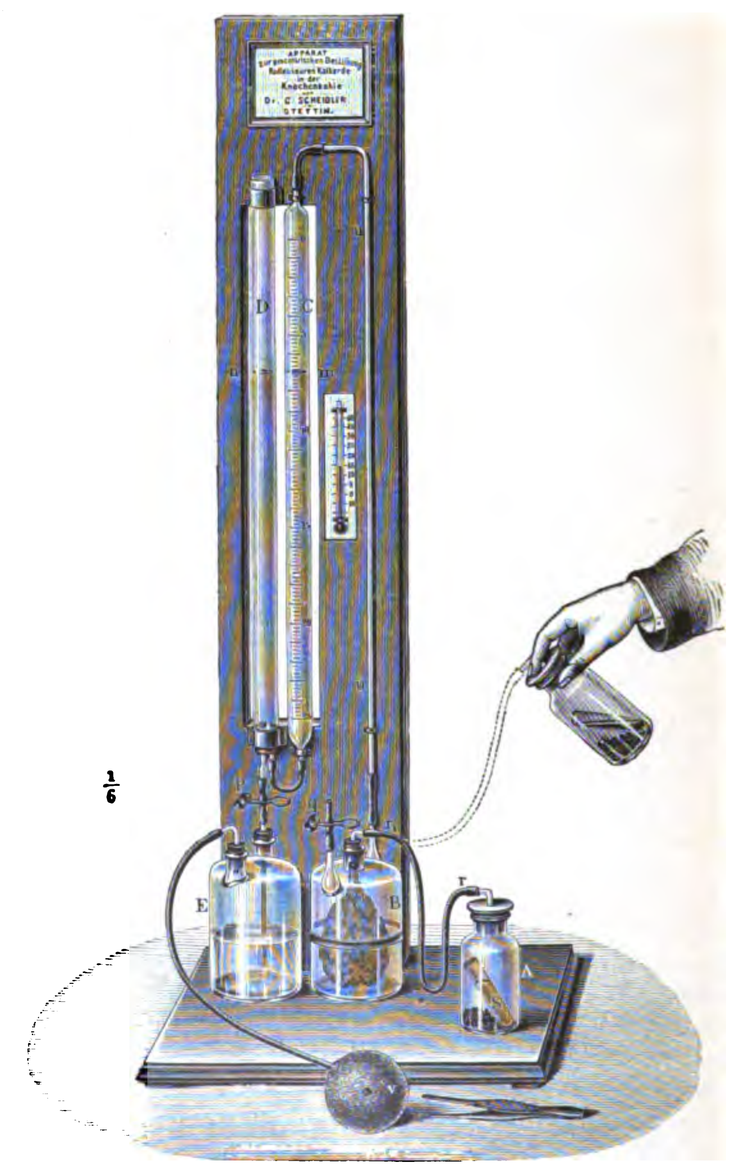
1. *Dosage de l'humidité.* — Si le noir est en grains grossiers, on en pulvérise un échantillon moyen dans un mortier, on en prélève 10 à 20 gr., dans un petit vase bouché à l'émeri (comme ceux employés pour peser les filtres) et on laisse sécher jusqu'à poids constant (5 à 6 heures) à 130-140° C.

2. *Dosage du carbone, du sable et de l'argile.* — Dans une capsule un peu profonde on arrose 10 gr. de noir finement broyé avec un peu d'eau et 50 cm³ d'acide chlorhydrique pur (recouvrir d'un entonnoir pour éviter les projections) et on fait bouillir pendant un quart d'heure. On filtre alors sur un filtre taré après dessiccation à 110° C., on lave avec de l'eau chaude jusqu'à disparition de la réaction acide, on sèche à 110° C. jusqu'à poids constant et on pèse. On incinère alors le résidu dans un creuset de platine taré jusqu'à ce qu'il ne reste plus que des cendres grises ou rougeâtres ; après déduction des cendres du filtre ce résidu donne le sable et l'argile contenus dans le noir. En retranchant ce poids du poids obtenu sur filtre taré on en déduit la teneur centésimale en carbone.

3. *Dosage du carbonate de calcium.* — Parmi les procédés nombreux préconisés pour ce dosage, on n'emploie, dans les laboratoires de sucreries, que celui de Scheibler, reposant sur la décomposition du carbonate de chaux par l'acide chlorhydrique dilué et la mesure du volume d'acide carbonique dégagé (fig. 190).

Le flacon A est destiné à recevoir le noir animal pulvérisé et le petit cylindre S en gutta-percha contenant l'acide chlorhydrique nécessaire pour la décomposition du carbonate de calcium. L'acide carbonique qui se dégage passe par le tube de caoutchouc *r* et pénètre dans une petite vessie en caoutchouc très mince reliée hermétiquement à *r* et contenue dans le flacon B. L'une des tubulures de ce flacon B laisse passer l'extrémité de la vessie et le tube *r* ; la seconde est reliée au tube mesureur C

par l'intermédiaire du tube *u u*; enfin la troisième fermée par un tube de caoutchouc muni d'une pince *q* permet de mettre l'intérieur du flacon B en communication avec l'atmosphère.



$\frac{1}{6}$

Fig. 190. — Calcimètre de Scheibler.

Le tube gradué mesureur C est divisé en 25 parties. Il est en communication par en bas avec un vase D portant également à sa partie inférieure un tube d'écoulement muni d'une pince *p* et descendant jusqu'au

fond du flacon à deux tubulures E qui contient de l'eau. En insufflant de l'air au moyen de la poire en caoutchouc V, la pince *p* étant ouverte, on peut faire monter dans C et D l'eau contenue dans E ; cette eau peut d'un autre côté descendre dans le flacon E en laissant le robinet *p* ouvert. L'appareil est en outre muni d'un thermomètre qui permet d'observer la température pendant l'expérience.

Le dosage de l'acide carbonique se fait de la façon suivante :

On pèse, avec le poids normal qui accompagne l'appareil 1 gr. 7 de l'échantillon de noir à analyser qui doit être très finement pulvérisé et on fait tomber cette quantité dans le flacon A qui doit être complètement sec ; on remplit ensuite le cylindre S avec de l'acide chlorhydrique de densité 1,12[1] et on l'introduit avec précaution à l'aide d'une pince dans le flacon A sur la paroi duquel on l'appuie.

Après avoir amené l'eau au zéro de l'appareil dans le tube C en ouvrant la pince *p* et en pressant sur la poire V, on ferme le flacon A avec son bouchon légèrement graissé.

Il est facile de supprimer la petite compression produite par cette opération en ouvrant une fois la pince *q*.

L'appareil étant ainsi disposé, on saisit le flacon A comme l'indique la figure et on fait couler l'acide chlorhydrique du vase S sur le noir. Le carbonate de calcium contenu dans le noir est aussitôt décomposé avec un vif dégagement d'acide carbonique qu'on accélère en agitant constamment et avec précaution le flacon A. On ouvre en même temps avec la main gauche la pince *p* de façon à laisser couler de l'eau dans le vase E et à maintenir l'eau à peu près au même niveau dans les deux tubes C et D (toujours un peu plus haut en D). Il faut veiller avec le plus grand soin à ce qu'il ne pénètre pas trace de liquide du flacon A dans le tube *r* et dans la vessie contenue dans B.

Lorsque le dégagement gazeux est terminé, c'est-à-dire lorsqu'après avoir longuement agité le vase A le niveau de l'eau ne baisse plus en C, on considère la décomposition comme terminée.

Comme dans toute réaction analogue, il y a un dégagement de chaleur qui a produit une légère dilatation du contenu du vase ; on attend 5 à 10 minutes pour laisser s'égaliser les différences de température et de pression, on amène alors l'eau exactement au même niveau dans les tubes C et D en ouvrant la pince *p* et on lit le niveau du liquide en C ainsi que la température. Au moyen de ces deux nombres on obtient sans calcul la teneur centésimale du noir animal en carbonate de calcium à l'aide de la table XIII calculée par Scheibler.

On obtient le nombre cherché au point de croisement des deux perpendiculaires.

Le carbonate de calcium décomposé est formé du carbonate naturel contenu dans le noir animal et du carbonate abandonné par les jus filtrés. Seul ce dernier doit être éliminé et on ramène le noir à son état

[1] 2 volumes d'acide chlorhydrique concentré additionné de 1 volume d'eau.

TABLE XIII

Détermination de la teneur centésimale du noir animal en carbonate de calcium d'après le volume de l'acide carbonique

Volume en	TEMPÉRATURE EN DEGRÉS CENTIGRADES																		
	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	30°
1	0,80	0,80	0,79	0,79	0,79	0,78	0,78	0,77	0,77	0,77	0,76	0,76	0,76	0,75	0,75	0,74	0,74	0,73	0,73
2	1,88	1,87	1,86	1,86	1,85	1,84	1,83	1,82	1,81	1,80	1.79	1,79	1,78	1,77	1,76	1,75	1,74	1,73	1,72
3	2,95	2.94	2,92	2,91	2.90	2,89	2,87	2,86	2,85	2,83	2,82	2,80	2,79	2,77	2,76	2,74	2,73	2,72	2,71
4	4,01	4,00	3,98	3,96	3,94	3,93	3,91	3,89	3,87	3,85	3.83	3,81	3,79	3,77	3.75	3,73	3,71	3,70	3,68
5	5,07	5,05	5.03	5.00	4,98	4,96	4,93	4,91	4,89	4,86	4 84	4.81	4,79	4,76	4,74	4,71	4,69	4,67	4.65
6	6,11	6,09	6.06	6,03	6,01	5,98	5,95	5,92	5.89	5,86	5.83	5,81	5,78	5,75	5,71	5 68	5,65	5,63	5,61
7	7,14	7,12	7,09	7,06	7,02	6,99	6,96	6,92	6,89	6,86	6,82	6,79	6,75	6,72	6 68	6,65	6,61	6,58	6,56
8	8.17	8.14	8,11	8,07	8,03	8.00	7,96	7,92	7,88	7,84	7,80	7.76	7,72	7,68	7,64	7,60	7,56	7,53	7,49
9	9.19	9,16	9,12	9,07	9,03	8,99	8,95	8.90	8,86	8,82	8,77	8,73	8,68	8,64	8,59	8,55	8,50	8,46	8,42
10	10,20	10,16	10,12	10,07	10,02	9,98	9.93	9,88	9,83	9,79	9.73	9,68	9,63	9,58	9,53	9,48	9,43	9,39	9,34
11	11,20	11,15	11,10	11,05	11,00	10,95	10,89	10.84	10,79	10,74	10,68	10,63	10.57	10,52	10,46	10,41	10,35	10,30	10,25
12	12,20	12,15	12,09	12.03	11,98	11,92	11,87	11.81	11,75	11,69	11,64	11,58	11,52	11,46	11.40	11,33	11,27	11,22	11,16
13	13.20	13,14	13,08	13,02	12,96	12,90	12,84	12,78	12.72	12.65	12,59	12,53	12.46	12.40	12.33	12,26	12,20	12,14	12,07
14	14,20	14,14	14,07	14,01	13,94	13,88	13,81	13,75	13,68	13,61	13,54	13,48	13,41	13,34	13,26	13,19	13,12	13,05	12,99
15	15,20	15,13	15.06	14,99	14,92	14,85	14.78	14,71	14,64	14,57	14,50	14,42	14,35	14.27	14,20	14,12	14,04	13,97	13,90
16	16,20	16,13	16,05	15,98	15,91	15,83	15.76	15,68	15 61	15,53	15.45	15,37	15.29	16,21	15.13	15,05	14,97	14,89	14,81
17	17,20	17.12	17,04	16,97	16,89	16,81	16,73	16,76	16.57	16,49	16.41	16,32	16,24	16,15	16,07	15,98	15,89	15,81	15,72
18	18,20	18.12	18.03	17,95	17,87	17,79	17,70	17,62	17,53	17,45	17,36	17.27	17,18	17,09	17,00	16,91	16.82	16.73	16,63
19	19,20	19,11	19,03	18,94	18,85	18,76	18,67	18,59	18.50	18.40	18,31	18,22	18.13	18,03	17 94	17,84	17,74	17,64	17,55
20	20,20	20,11	20,02	19,93	19,83	19,74	19.65	19,55	19,46	19,36	19,27	19,17	19,07	18,97	18.87	18,77	18,66	18,56	18,46
21	21,20	21,10	21,01	20.91	20,81	20,72	20,62	20,52	20,42	20.32	20,22	20,12	20.01	19.91	19,80	19,70	19,59	19,48	19,37
22	22,20	22,10	22.00	21,90	21,80	21,70	21,59	21,49	21,39	21,28	21,17	21,07	20,96	20,85	20,74	20.63	20,51	20.40	20,28
23	23,20	23,09	22,99	22,88	22,78	22,67	22,56	22,46	22,35	22,24	22,13	22.02	21,90	21,79	21,67	21,55	21,44	21,31	21 20
24	24,20	24.09	23,98	23 87	23,76	23,65	23,54	23,44	23,31	23,20	23,08	23,97	22,85	22,73	22,61	22.48	22,36	22 23	22,11
25	25,20	25,08	24,97	24,86	24,74	24,63	24.51	24,39	24,28	24,16	24.04	23,91	23,79	23,67	23,54	23,41	23,28	23,15	23,02

TABLE XIV

Degrés Baumé	Densité à 15°	Teneur en gaz chlorhydrique 0/0	Carbonate de chaux dissous 0/0	QUANTITÉ D'ACIDE CHLORHYDRIQUE NÉCESSAIRE POUR LA DISSOLUTION DE 1, 2. . . . 9 PARTIES DE CARBONATE DE CALCIUM								
				1	2	3	4	5	6	7	8	9
25,0	1,210	42,4	58,088	1,7217	3,4434	5,1651	6,8868	8,6085	10,3302	12,0519	13,7736	15,4953
24,5	1,205	41,2	56,444	1,7718	3,5437	5,3155	7,0874	8,8592	10,6310	12,4029	14,1747	15,9466
24,0	1,199	39,8	54,526	1,8342	3,6683	5,5025	7,3367	9,1709	11,0050	12,8392	14,6734	16,5075
23,5	1,195	39,0	53,430	1,8718	3,7436	5,6154	7,4872	9,3590	11,2308	13,1026	15,0744	16,8462
23,0	1,190	37,9	51,923	1,9261	3,8522	5,7784	7,7045	9,6306	11,5567	13,4828	15,4090	17,3351
22,5	1,185	36,8	50,416	1,9837	3,9674	5,9511	7,9348	9,9185	11,9022	13,8859	15,8696	18,8533
22,0	1,180	35,7	48,909	2,0448	4,0896	6,1344	8,1792	10,2240	12,2688	14,3136	16,3584	18,4032
21,5	1,175	34,7	47,539	2,1037	4,2075	6,3112	8,4150	10,5187	12,6224	14,7262	16,8299	18,9337
21,0	1,171	33,9	46,443	2,1534	4,3068	6,4602	8,6136	10,7670	12,9204	15,0738	17,2272	19,3806
20,5	1,166	33,0	45,210	2,2121	4,4242	6,6363	8,8484	11,0605	13,2726	15,4847	17,6968	19,9089
20,0	1,161	32,0	43,840	2,2813	4,5625	6,8438	9,1250	11,4063	13,6875	15,9688	18,2500	20,5313
19,5	1,157	31,2	42,744	2,3397	4,6795	7,0192	9,3590	11,6987	14,0384	16,3782	18,7179	21,0577
19,0	1,152	30,2	41,374	2,4172	4,8344	7,2527	9,6689	12,0861	14,5033	16,9205	19,3378	21,7550
18,0	1,143	28,4	38,908	2,5704	5,1408	7,7113	10,2817	12,8521	15,4225	17,9929	20,5654	23,1338
17,0	1,134	26,6	36,442	2,7444	5,4887	8,2331	10,9774	13,7218	16,4662	19,2105	21,9549	24,6992
16,0	1,125	24,8	33,976	2,9436	5,8871	8,8307	11,7742	14,7178	17,6613	20,6049	23,5484	26,4920
15,0	1,116	23,1	31,647	3,1602	6,3203	9,4805	12,6407	15,8009	18,9610	22,1212	25,2814	28,4415
14,0	1,108	21,5	29,455	3,3954	6,7907	10,1861	13,5814	16,9768	20,3721	23,7675	27,1628	30,5582
13,0	1,100	19,9	27,263	3,6683	7,3367	11,0050	14,6734	18,3417	22,0100	25,6785	29,3467	33,0151

naturel, c'est-à-dire à 7 o/o de carbonate environ. Si le dosage ci-dessus a donné 8,5 o/o de carbonate il ne faudra en éliminer que 1,5 o/o par l'acide chlorhydrique et on calculera la quantité d'acide nécessaire. La table XIV donne sans calcul la quantité d'acide qu'il faut ajouter suivant sa concentration à 100 parties de noir animal pour le ramener à sa teneur normale de 7 o/o de carbonate.

[*Calcimètre* SCHEIBLER *modifié par* J. SALLERON *et* H. PELLET (fig. 191). — On voit que ce calcimètre est beaucoup plus simple que celui de SCHEIBLER. Nous n'en ferons pas la description, car il suffit de l'avoir entre les mains pour en connaître la manipulation. La plus grande

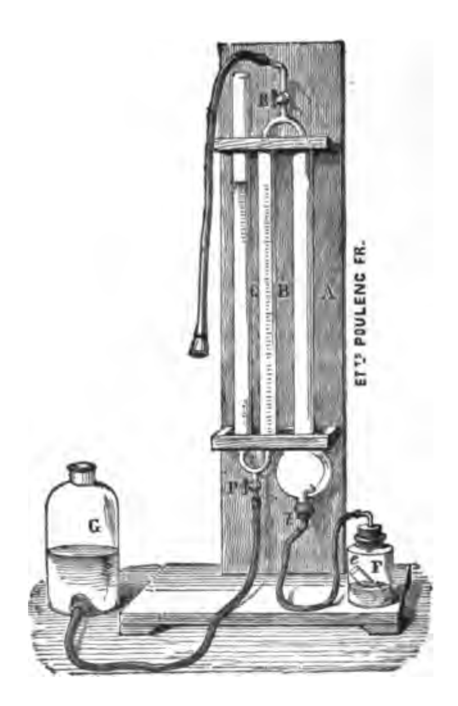


Fig. 191. — Calcimètre de Scheibler modifié par Salleron et Pellet.

partie du gaz carbonique reste dans le flacon, puis dans la boule inférieure du premier tube et dans les conditions ordinaires des essais, il n'y a pas à craindre l'absorption de ce gaz par l'eau du tube gradué.

La graduation est la même que pour le calcimètre SCHEIBLER.

Dans le calcimètre SCHEIBLER le thermomètre est placé sur la planchette, ce qui n'indique pas exactement la température du gaz dégagé ; tandis que dans le calcimètre modifié, le thermomètre est placé dans le bouchon fermant le flacon où se fait la réaction et la partie sensible vient affleurer le liquide.

Cette disposition est indispensable pour savoir la correction à faire subir au volume du gaz pour obtenir le volume vrai ramené à 0°.

On peut vérifier l'exactitude de ce fait en plaçant un deuxième thermomètre sur la planchette. On trouvera qu'entre les deux températures, il y a parfois 3, 4 et 5 degrés de différence.

Il est entendu que si la réaction de l'acide sur le produit à traiter est trop violente et dégage trop de chaleur, on refroidit le flacon F en le plongeant dans l'eau et en modérant l'action de l'acide par une dilution préalable.

En tout cas, pour obtenir des résultats comparatifs exacts, il faut titrer l'appareil avec des produits purs, employés dans les mêmes conditions de poids, de volume et d'acide].

4. *Dosage du sulfate de calcium.* — Dans un ballon on pèse 25 gr. de noir animal pulvérisé, on ajoute 100 cm^3 d'acide chlorhydrique et on évite tout débordement, par suite du dégagement tumultueux d'acide carbonique en ajoutant un peu d'éther. Lorsqu'il ne se dégage plus de CO^2 on chauffe le ballon et l'on maintient une douce ébullition pendant un quart d'heure ; on laisse refroidir, on transvase dans une fiole jaugée de 250 cm^3 et on complète avec de l'eau distillée sans se préoccuper du faible résidu de substances insolubles, on mélange et on filtre. Dans 200 cm^3 du filtrat correspondant à 20 gr. de noir animal on précipite à chaud l'acide sulfurique contenu dans le liquide au moyen d'une solution de chlorure de baryum, on fait bouillir encore une fois le précipité de sulfate de baryum avec de l'acide chlorhydrique dilué pour dissoudre le peu de phosphate de calcium qui a pu se dissoudre en même temps. Le précipité est finalement calciné et après déduction des cendres du filtre on obtient la quantité de sulfate de calcium correspondant au sulfate de baryum en multipliant le poids de ce dernier par le facteur 0,5828.

Dans la fabrication on enlève le sulfate de calcium contenu dans le noir en faisant bouillir ce dernier avec une solution diluée de carbonate ou de soude caustique. Pour calculer la quantité de ces produits qu'il faut employer on multiplie la teneur centésimale du noir animal en sulfate de calcium par 0,7799 pour le carbonate de soude et par 0,5886 pour la soude ; le produit de la multiplication donne le nombre de livres[1] de carbonate de soude ou de soude caustique qu'il faut ajouter à l'eau dans laquelle on fait bouillir 100 livres de noir animal.

Cette quantité est calculée en tenant compte de la teneur réelle des produits chimiques employés[2].

5. *Dosage du sulfure de calcium.* — On humecte 25 gr. de noir animal avec de l'eau, on ajoute 10 cm^3 d'une solution de potasse à 25 o/o exempte d'acide sulfurique et on ajoute une quantité suffisante d'eau de brome et un peu de brome pur, on chauffe et on rend fortement acide en ajoutant peu à peu de l'acide chlorhydrique[3].

[1] La livre allemande vaut environ 560 gr.

[2] Comme la décomposition du sulfate de calcium dans le noir animal n'est jamais complète, il est bon de doubler la quantité calculée de carbonate de soude ou de soude caustique.

[3] Rœssing, *Zeitschrift. f. analyt. Chemie*, 41, 610.

On fait bouillir un quart d'heure, on laisse refroidir et on transvase le tout dans une fiole jaugée de 250 cm³ en évitant toute perte ; on complète avec de l'eau à 250 cm³, on mélange, on filtre et sur 200 cm³ de filtrat on dose l'acide sulfurique comme il a été indiqué précédemment. On obtient ainsi une quantité de sulfate de baryum correspondant à la teneur totale en soufre. Si on retranche de ce sulfate de baryum celui qui avait été obtenu lors du dosage du sulfate de calcium et si on multiplie la différence par le facteur 0,3087, on obtient la quantité de sulfure de calcium contenu dans le noir animal.

6. *Détermination des substances organiques.* — Cette détermination est toujours qualitative et on l'effectue le plus simplement en faisant bouillir le noir animal avec une lessive de soude étendue. Si la solution prend une coloration brune, le noir contient des matières organiques, et cela en quantité d'autant plus grande que la coloration est plus foncée. Un bon noir animal revivifié et bien purifié ne doit pas brunir la lessive.

7. *Détermination du pouvoir décolorant.* — La détermination du pouvoir décolorant du noir animal peut être effectuée soit en cours de fabrication, soit par un procédé de laboratoire.

a) *Détermination en cours de fabrication.* — On détermine d'abord la teneur en sucre par polarisation d'un échantillon moyen de jus filtré et de jus non filtré, on détermine au moyen d'un colorimètre quelconque la coloration des deux jus, on la rapporte à 100 parties de sucre et d'après la différence on déduit la décoloration due au noir animal ; celle-ci est exprimée en centièmes de la coloration primitive.

On peut aussi sans passer par le dosage du sucre comparer les colorations obtenues en amenant les deux jus au même degré saccharométrique.

b) *Procédé de laboratoire.* — On dissout 200 à 250 gr. de mélasse pour faire 1 000 cm³, on détermine la coloration de la solution, on arrose 100 gr. de noir animal à essayer placé dans une capsule de porcelaine avec [illegible] cm³ de la solution de mélasse et on pèse le tout. On chauffe alors jusqu'à ébullition qu'on maintient 5 minutes.

Après refroidissement complet on ramène le poids de la capsule au poids primitif en ajoutant de l'eau ; on mélange, on filtre et on détermine à nouveau la coloration. La différence entre les deux colorations correspond à la décoloration produite par le noir animal ; on la calcule en centièmes de coloration primitive.

Exemple. — [illegible] gr. de mélasse [illegible] à un litre ont donné une solution [illegible]. Après traitement de la solution par [illegible] la coloration n'était plus que de 3.5. La [illegible] 3 — 3.5 = [illegible].7, et en la rapportant à la [illegible] égale à 100 :

[illegible]

[Le noir animal neuf contient toujours une certaine quantité d'alcalis qu'il faut éliminer pour déterminer exactement son pouvoir décolorant. En oubliant ce détail très important on peut trouver qu'un noir est de qualité bien inférieure à un autre alors qu'en réalité il lui est peut-être supérieur. Cela dépend aussi de la qualité des produits colorés servant à l'essai.

Quand le produit ne renferme pas de principes réducteurs les résultats sont plus exacts même avec le noir neuf non lavé, mais si le produit employé contenait des sucres réducteurs on aurait à l'ébullition une décomposition partielle des réducteurs par les alcalis et production d'une coloration plus ou moins intense.

Du reste en pratique le noir neuf est toujours préalablement lavé avant d'être employé pour lui enlever les sels solubles divers qu'il contient].

8. *Dosage du sucre*. — Lors du dégraissage du noir animal il reste une petite quantité de sucre dans le noir et on ne peut la récupérer sans augmenter d'une façon trop considérable la quantité d'eau de dégraissage.

Pour contrôler cette perte de sucre on détermine la teneur en sucre du noir animal employé en épuisant avec de l'eau et par des ébullitions répétées 100 gr. de sucre non desséché. L'extrait ainsi obtenu est évaporé après addition de quelques gouttes de carbonate de soude jusqu'à 70 à 80 cm³ et le résidu est passé au polarimètre. On le transvase dans une fiole jaugée de 100 cm³, on ajoute quelques gouttes de phtaléine, on neutralise avec de l'acide acétique, on complète à 100 cm³ et on polarise.

Le pouvoir rotatoire multiplié par 0,26[1] donne la teneur centésimale en sucre du noir animal humide.

9. *Dosage de l'acide phosphorique*. — Voir « Engrais commerciaux ».

VI. Soude caustique et carbonate de soude. — Ces deux substances sont employées pour éliminer les substances organiques et le sulfate de calcium du noir animal; on les emploie également pour l'épuration des eaux d'alimentation des chaudières et dans ce cas on n'emploie que des matières pures à pourcentage élevé. L'essai se borne à la détermination de la teneur en hydroxyde ou en carbonate de sodium, en acide sulfurique et en composés du chlore.

Pour l'exécution de ces dosages voir le chapitre XIII.

VII. Acide chlorhydrique. — Il est employé pour revivifier le noir animal et parfois pour diminuer une trop forte alcalinité lors de la cuisson des jus.

L'analyse se borne dans la plupart des cas à la détermination du poids spécifique pour connaître la teneur centésimale en acide chlorhydrique à l'aide des tables. L'acide commercial courant a une densité de 1,116 à 1,125 pour une lecture faite à 15° C., ce qui correspond à 24 o/o de HCl environ. Il est bon de rechercher l'arsenic et de doser l'acide sulfurique dont la teneur ne doit pas dépasser 1 o/o.

[1] En employant le saccharimètre allemand à 26 gr. et un tube de 20 cm.

Voir paragraphe « Acide chlorhydrique », chapitre XII.

VIII. Acide sulfurique. — Il est employé pour fabriquer du superphosphate à l'aide des déchets de noir animal.

Voir paragraphe « Acide sulfurique » chapitre XII.

IX. Strontianite. — La strontianite, composée principalement de carbonate de strontium se décompose par la cuisson en acide carbonique et oxyde de strontium qui traité par l'eau donne un hydrate facilement soluble employé pour préparer le saccharate de strontium.

L'analyse de la strontianite brute comprend le dosage de l'humidité, du résidu insoluble dans les acides, de l'oxyde de fer et de l'alumine, du carbonate de strontium et du carbonate de calcium qui existe toujours.

1. *Dosage de l'humidité.* — On dessèche 10 gr. de matière finement pulvérisée à 110° C. pendant 2 heures.

2. *Dosage des insolubles dans les acides.* — On traite 10 gr. de substance dans une capsule de porcelaine un peu profonde par un peu d'eau et on ajoute peu à peu 50 cm³ d'acide azotique en recouvrant la capsule avec un verre de montre, on chauffe jusqu'à l'ébullition et on filtre dans une fiole jaugée de 500 cm³.

Le filtre bien lavé est incinéré avec le résidu et pesé tandis que le filtrat est amené à 500 cm³ et employé pour les dosages suivants.

3. *Dosage de l'oxyde de fer et de l'alumine.* — Dans 100 cm³ du liquide précédemment obtenu et correspondant à 2 gr. de substance, on précipite l'oxyde de fer et l'alumine comme dans le cas du calcaire. Voir page 350.

4. *Dosage du carbonate de strontium.* — Le filtrat obtenu dans le dosage précédent est traité à l'ébullition par une solution de carbonate d'ammoniaque et on opère exactement comme il est indiqué page 338, on pèse finalement du nitrate de strontium.

5. *Dosage du carbonate de calcium.* — Le filtrat provenant du nitrate de strontium ne contient plus que la chaux provenant de 2 gr. de strontianite; cette chaux est à l'état de nitrate dissous dans l'alcool éthéré. On mélange ce liquide avec 30 cm³ d'eau chaude environ, on évapore l'éther au bain-marie, on ajoute un excès d'acide sulfurique dilué et deux à trois volumes d'alcool. Le sulfate de calcium est complètement précipité au bout de deux heures. On filtre, on lave à l'alcool, on sèche, on calcine et on pèse. En multipliant la quantité de sulfate obtenu par 0,7350 on obtient la quantité correspondante de carbonate de calcium.

Procédé rapide. — S'il ne s'agit que de déterminer la teneur en carbonate de strontium, on dissous 10 gr. de strontianite avec de l'acide azotique dans un ballon d'un demi-litre, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline, on laisse refroidir dans le ballon, on complète à 500 cm³, on mélange et on filtre. On traite alors 100 cm³ du filtrat par le carbonate d'ammoniaque et on opère comme il a été indiqué.

X. Combustibles. — Voir chapitre II.

XI. Gaz des fours et générateurs. — Voir chapitre IV.

CHAPITRE XXIII

SUCRE DE CANNE [1]

Par MM. M. Pellet et G. Chenu (Paris)

I. — Généralités

A. — Canne à sucre

La plus grande partie du sucre consommé dans le monde entier est fourni par deux plantes saccharines, la betterave et la canne. Dans certains pays, on consomme le sucre de la canne, soit en utilisant directement la canne comme nourriture, soit en extrayant le jus de la canne, en le concentrant et en fabriquant du miel. Mais, au total, par rapport à l'ensemble de la production du sucre de cannes et de betteraves, la proportion reste faible.

Au 20 août 1908, la production du sucre dans le monde entier était ainsi répartie :

Sucre de cannes		6.894.272
Sucre de betteraves, Europe . .	6.542.000	6.982.200
Sucre de betteraves, Amérique .	440.200	
Au total		13.876.472

On peut donc dire que, dans la quantité totale du sucre fabriqué, la canne et la betterave entrent à peu près en parties égales comme matières premières.

Pour chacune de ces plantes on a cherché à réaliser des améliorations et si pour la canne on est arrivé surtout à augmenter le rendement en poids, pour la betterave, tout en maintenant ou améliorant ce même rendement, on est parvenu à augmenter principalement la richesse en sucre.

Renseignements généraux. — La canne s'obtient généralement par boutures plantées à quelques centimètres dans le sol et ces boutures sont mises soit bout à bout, soit un peu espacées. On écarte les lignes de 0,80-1,00 ou 1 m. 20.

Pour chaque pays il y a une époque spéciale de plantation.

[1] Ce chapitre n'existait pas dans l'édition allemande.

La durée de la culture varie de 8 à 12 mois (Egypte) à 20-24 mois (Hawaï).

Pendant le cours de la végétation, la canne doit recevoir une certaine quantité de pluie. Là où il y a manque de pluies on est forcé d'avoir recours à l'irrigation ; on fait donc plusieurs arrosages. On récolte la canne lorsqu'elle est à peu près mûre.

La récolte de cannes varie la première année. Elle peut être de 40 à 70.000 kg. en Egypte, Ile Maurice, Espagne, etc., 80 à 120.000 à Java et atteindre jusqu'à 150 à 220.000 kg. à l'hectare à Hawaï pour deux années de végétation.

La richesse en sucre est de 11 à 14 o/o dans plusieurs pays : Louisiane, Egypte, Espagne, Java, Maurice, etc., mais elle atteint 15 et 16 o/o à certains moments, même dans les pays ci-dessus, suivant l'année et l'époque de fabrication.

A Hawaï, en général, la richesse de la canne est plus élevée et atteint souvent de 15 o/o à 16 o/o en moyenne avec des passages à 17 ou 18 o/o de sucre.

Une fois la première canne coupée, la bouture peut donner une seconde végétation et la canne est dite de seconde année. Dans certains pays on peut avoir aussi des cannes de troisième, quatrième, cinquième et sixième année, et parfois plus, mais le rendement diminue au fur et à mesure, dans une certaine proportion et suivant les soins apportés à la canne de repousse.

On est arrivé également depuis une vingtaine année à obtenir des cannes provenant de graines. Cela a permis de créer des variétés nombreuses et on a pu avoir quelques espèces avantageuses. Mais la culture par graine n'est appliquée que pour la recherche d'espèces nouvelles plus ou moins riches, ou à fort rendement, et dès qu'on a récolté un certain nombre de cannes, la reproduction se continue par bouture.

B. — Fabrication

Le plus grand nombre des fabriques de sucre de cannes extraient le jus au moyen de moulins et il n'y a que quelques usines qui emploient la diffusion directe de la cossette de canne.

Mais par les moulins on extrait plus ou moins de sucre suivant le nombre de pression ; il en est de même si la canne est préalablement passée, ou non, par un défibreur.

L'imbibition agit également par suite de la dilution des jus et elle réduit la perte en sucre dans la bagasse ; les pertes sont donc très variables. Avec des installations comprenant deux pressions successives, on peut perdre jusqu'à 2,50 et 3 de sucre pour 100 kg. de cannes.

Avec les défibreurs et différentes pressions on peut descendre à 1,50 o/o; enfin quand on travaille dans de bonnes conditions, on descend à une

moyenne de 1,10 à 1,20 o/o. Il y a peu de sucreries qui, employant l'extraction par moulins, arrivent à perdre moins de 1 o/o.

Avec la diffusion directe de la canne on descend aux environs de 0,40 à 0,50.

Enfin on a appliqué la diffusion simple ou la diffusion avec circulation forcée de NAUDET à l'extraction du sucre de la bagasse et l'on a pu arriver à une perte voisine de 0,30 o/o de la canne.

La quantité de litres de jus obtenue pour 100 kg. de cannes peut donc être très différente suivant les installations ; elle varie en général de 60 à 100 litres, tandis que la dilution du jus varie de 0 à 40 o/o suivant les usines.

Le jus est épuré par simple défécation ou par défécation suivie de carbonatation.

La défécation s'opère en ajoutant une faible quantité de chaux au jus de cannes ; on porte le tout à l'ébullition, on laisse reposer et on obtient d'une part le jus décanté et de l'autre du jus trouble ou écumes.

Le jus décanté est envoyé aux appareils d'évaporation et le jus trouble est filtré ; on en retire d'un côté du jus qui rentre en fabrique et de l'autre des écumes utilisées soit pour la nourriture des animaux, soit comme combustibles.

La bagasse est envoyée aux générateurs comme combustible.

Dans quelques pays on la dessèche plus ou moins au préalable et surtout si elle provient de la diffusion directe de la canne ou de la diffusion de la bagasse.

Suivant la quantité de jus et la richesse de la canne en ligneux, on n'a pas besoin de combustible supplémentaire pour la fabrique, ou bien on utilise du charbon, du bois, et au besoin des feuilles de cannes, etc.

La dépense de combustible traduite en charbon varie de 5 à 60 kg. de charbon par tonne de cannes.

Après l'épuration du jus, la fabrication du sucre de cannes présente beaucoup de ressemblance avec celle du sucre de betteraves.

On utilise l'acide sulfureux ou divers autres produits tels que le biphosphate de chaux pour clarifier le jus de cannes.

Les masses cuites sont traitées de la même façon qu'en sucrerie de betteraves et on obtient ainsi des sucres de diverses qualités suivant les pays et la nature des cannes.

II. — Canne à sucre

1° Dosage du sucre

A. *Méthode directe et méthode indirecte. Quantité de jus dans la canne.* — Un certain nombre de procédés ont été proposés pour le dosage direct du sucre dans la canne.

Lorsqu'on analyse la canne par la méthode indirecte, c'est-à dire en polarisant le jus et en rapportant la richesse pour 100 gr. de jus à la richesse de la canne au moyen d'un coefficient, le résultat n'est pas exact.

La cause en est à la différence de composition du jus extrait par la pression, suivant l'intensité de cette pression et la proportion de jus extrait. De nombreuses expériences ont montré que le jus est d'autant moins riche en sucre et surtout moins pur que la pression exercée est plus forte et que par conséquent la proportion de jus extrait est plus considérable.

D'autre part avec les appareils de laboratoire dont on dispose, il est difficile d'obtenir une proportion de jus dépassant beaucoup 60 à 65 o/o, d'où il résulte qu'on laisse dans le résidu un jus qui représente encore 27 à 28 o/o de la quantité totale renfermée dans la canne ; si cette dernière était extraite la composition moyenne du jus serait modifiée.

Par conséquent, si on adopte comme coefficient, pour passer directement de la richesse du jus en poids à celle de la canne, la proportion de jus établie en retranchant de 100 le poids du ligneux, on obtient, pour la canne, une richesse trop élevée.

La différence peut atteindre 0,20, 0,30 et 0,60 suivant la pression exercée sur la canne ou sur les cossettes. On ne peut donc, par cette méthode, connaître la teneur réelle de la canne en sucre et on est obligé de recourir à l'analyse directe.

Mais celle-ci présente un inconvénient sérieux, résultant de la difficulté de la préparation de l'échantillon moyen.

On sait que jusqu'à présent il n'est pas possible de réduire la canne à un état de division aussi parfait que celui atteint pour la betterave. Comme d'autre part la composition des fibres de la canne est encore beaucoup plus variable que celle des cellules de la betterave, il s'ensuit qu'il est difficile de préparer un échantillon homogène, surtout lorsqu'il s'agit d'une livraison d'une certaine importance.

D'un autre côté les cannes possèdent chacune des richesses différentes et dans un lot on en rencontre de très riches et de très pauvres ; les écarts sont en général beaucoup plus grands que ceux constatés dans des lots de betteraves.

Par contre l'analyse indirecte présente des avantages parce que la pression peut-être exercée sur un grand nombre de tiges et qu'on peut avoir facilement et rapidement du jus. Alors il suffit de faire quelques essais pour déterminer quelle est la correction à faire subir au coefficient de jus (représenté par 100 moins le ligneux) pour passer de la richesse du jus à la richesse de la canne.

Voici comment on opère.

On prend une certaine quantité de cannes que l'on réduit d'abord en cossettes au moyen d'un coupe-cannes de laboratoire (fig. 152).

On mélange le tout et on prélève 200 ou 300 gr. de cossettes, représentant la moyenne de l'échantillon. Ces cossettes sont rapidement passées

au mortier de fer pour y être réduites à l'état de filaments plus ou moins grossiers. On a soin d'éviter l'évaporation par tous les moyens possibles. On mélange et on opère un dosage direct du sucre par un des procédés décrits plus loin.


Fig. 192. Coupe-cannes de Gallois et Dupont.

Pendant ce temps on passe des cossettes entières (environ 1 kg.) soit au moulin à cylindre (fig. 193) soit sous une forte presse à double vis (fig. 194).

On cherche dans les deux cas à obtenir le maximum de jus possible. On analyse ce jus et on en déduit par le calcul le sucre o/o gr. de jus.

Par l'analyse directe on trouve la quantité réelle de sucre contenue dans la pulpe et on examine les résultats que nous supposerons les suivants :

Sucre o/o gr. de jus . . .	14,80
Ligneux	10,00
Densité du jus	1,070
Sucre o/o gr. de cannes . .	13,00

Par la méthode ordinaire on aurait calculé ;

$$100 - 10 = 90 \text{ gr. de jus}$$

qui avec 14,80 o/o de sucre donnent :

$$\frac{14,80 \times 90}{100} = 13,32 \text{ de sucre},$$

alors que la richesse réelle n'est que de 13.

Le coefficient 90 est donc trop fort.

On calcule le coefficient exact à prendre en établissant le rapport du *sucre o/o gr. de cannes obtenu par l'analyse directe* à la *teneur en sucre du jus ramené à 100 gr.*, soit :

$$\frac{13}{14,8} = 87,5$$

Pour l'exemple cité, c'est-à-dire lorsque la teneur moyenne du ligneux atteindrait 10 o/o, le coefficient à employer devrait être 87,5 au lieu de 90.

Ce coefficient 87,5 est ce que nous appelons le coefficient n° 1.

Il peut varier de 86 à 90 suivant la proportion de ligneux. Seulement ces essais doivent être renouvelés pour obtenir une moyenne aussi exacte que possible qu'on adopte jusqu'à ce que dans la fabrique on puisse établir par le contrôle le coefficient industriel pour passer de la richesse du jus à la richesse industrielle de la canne. Ce coefficient, que nous nommerons coefficient n° 2, peut varier, suivant les circonstances, de 82 à 88.

B. *Coefficient à adopter pour passer de la richesse du jus à la richesse de la canne travaillée. Richesse industrielle de la canne.* — La canne entrée à la bascule n'est pas en général travaillée immédiatement en totalité ; les cannes des wagons ne sont pas toujours écrasées ou

découpées dans l'ordre d'arrivée et elles peuvent ainsi rester 10, 12 ou 15 heures avant d'être passées soit aux moulins, soit aux coupe-cannes.

Les arrêts dans la fabrication survenant pour quelque cause que ce soit peuvent prolonger cette durée d'attente jusqu'à deux et trois jours.

La canne subit par ce fait une perte de poids, principalement due à une dessiccation plus ou moins notable suivant l'état atmosphérique de l'air. Cette perte de poids varie avec le mode de chargement, l'endroit où sont déposées les cannes, etc. Certains wagons peuvent perdre ainsi de 0,6 à 0,7 o/o de leur poids en quelques heures. Dans d'autres circonstances cette perte atteint de 1 à 1,5 o/o.

Mais il y a encore un déficit assez important qu'il est difficile d'établir et qu'on peut attribuer :

1° Aux cannes mangées par les ouvriers indigènes qui en sont généralement très friands ;

2° Aux cannes écrasées par les wagons ;

3° Aux débris de feuilles restées sur les wagons ;

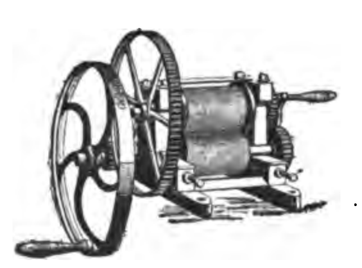


Fig. 193. — Moulin à canne.

4° A la terre qui tombe peu à peu des cannes et qu'on retrouve sur la plateforme ;

5° Aux déchets mis au rebut lors du nettoyage effectué le long des transporteurs.

Il y a donc perte réelle de sucre en poids et perte de cannes.

La perte en sucre correspond au jus des cannes écrasées, aux cannes mangées et aux déchets. La perte en poids correspond aux débris de feuilles et à la terre.

Quels sont les proportions de ces deux sortes de pertes ? Cela est difficile à évaluer.

On peut compter en moyenne :

Déchets et terre.	0,2 à 0,3 o/o
Cannes écrasées et mangées. .	0,1 à 0,2 o/o

On peut donc avoir d'une part une dessiccation de 1,5 o/o et une perte en jus et divers déchets de 0,5 o/o soit au total 2 o/o. En un mot, sur 100 kg. de cannes pesés, il en entre seulement 98 kg. à l'usine. D'un autre côté cette canne est plus riche que celle arrivée à la bascule puisqu'il y a eu dessiccation ; lorsque cette dernière est de faible durée (dix à vingt heures) il ne se produit pas d'altération du sucre, et il y a ainsi augmentation de la richesse.

La richesse de la canne, calculée avec le coefficient 86, 87 ou 88 est donc trop élevée si l'on veut connaître la richesse réelle rapportée à 100 kg. de cannes payées.

On peut alors calculer approximativement le coefficient n° 2. Admet-

tons que le coefficient n° 1 soit égal à 87, et que d'autre part il y ait 2 de perte totale ; on a 87 — 2 = 85 pour la valeur du cœfficient n° 2.

Mais on peut le calculer exactement par le contrôle de la fabrication.

Pour cela il faut connaître le volume du jus, sa richesse en sucre, la perte dans la bagasse ou la cossette et la perte totale en sucre ce qui donne le sucre total entré dans la fabrique ; connaissant le poids de la canne entrée, on en déduit la richesse industrielle de la canne payée. C'est un contrôle qui est plus ou moins facile à appliquer, mais qui, en résumé, ne présente pas de difficultés sérieuses lorsqu'on se reporte au contrôle effectué dans les sucreries de betteraves. Il faut des mesureurs de jus, puis un échantillonnage régulier du jus obtenu par un procédé



Fig. 194. — Presse à double vis de Gallois et Dupont.

quelconque [1], conservé et analysé une seule fois par poste de douze heures. Quant aux résidus (bagasse), il faut également en connaître l'analyse et le poids ; ces déterminations peuvent présenter quelques difficultés pour obtenir des résultats sérieux lorsqu'il s'agit des moulins, mais néanmoins ces difficultés ne sont pas exagérées.

On peut donc connaître aussi le sucre total entré en fabrication.

D'après H. Pellet, le coefficient n° 2 varie de 82 à 87 suivant les années, les fabriques et l'époque de l'analyse ; sa valeur moyenne est de 84,5.

C. *Appareils servant à la préparation de l'échantillon moyen de cannes, destiné au dosage du sucre.* — a) *Coupe cannes.* — Lorsque l'usine

[1] Voir dans le *Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie et distillerie de France et des colonies*, tome XXIV, p. 1.714, la description de l'appareil échantillonneur automatique de jus imaginé par M. A. Arnaud.

travaille par les moulins, on doit analyser les échantillons de cannes entières prélevées plus ou moins fréquemment et en nombre variable. Ce nombre est toujours forcément considérable si l'on veut avoir une analyse sinon absolument exacte, du moins se rapprochant de la vérité. On peut donc avoir 20, 30, 40 ou 100 cannes à analyser, cette opération pouvant de plus se répéter un grand nombre de fois dans la journée.

Le seul moyen pratique est de passer tous ces échantillons à un coupe-cannes de laboratoire, découpant une ou plusieurs cannes à la fois, et possédant plusieurs couteaux pour que l'opération ne dure pas trop longtemps.

Il y a des coupe-cannes de divers modèles, les uns analogues à ceux employés dans les usines qui travaillent par diffusion (mais de dimensions moindres) les autres semblables à des hache-paille. L'appareil de MM. Gallois et Dupont (fig. 192), spécialement construit à cet effet, permet de réduire la canne en cossettes en la manœuvrant à la main. On ne coupe qu'une tige à la fois. Un réservoir placé au dessous permet de recevoir les cossettes.

Quelques laboratoires emploient également un appareil que les marchands de comestibles utilisent pour débiter certains de leurs produits en tranches minces et régulières. Il y a, de ces machines, divers modèles qui marchent à la main ou mécaniquement, mais l'inconvénient, comme pour l'appareil précédent, est de ne débiter qu'une seule canne à la fois.

Or, en supposant que chaque tranche ait de 2 à 3 millimètres d'épaisseur et que la longueur de la canne soit de 1 m. 20 à 1 m. 50, le nombre de rondelles variera de 400 à 750 pour une seule canne. Pour une vingtaine de tiges on a donc un nombre considérable de coupes à effectuer et ce travail peut exiger une heure et demie à deux heures.

Une fois les cossettes obtenues, on les mélange le plus soigneusement possible et on en prélève un échantillon de 1 kg. Si ces cossettes sont encore trop grossières on peut les diviser rapidement au mortier, on mélange à nouveau et on prélève les poids de matière nécessaires pour l'analyse.

Malgré le soin apporté à la préparation de cet échantillon les analyses faites en double ou en triple peuvent différer et l'écart des résultats dépend principalement du degré de division de la masse.

D'un autre côté, plus la durée de l'échantillonnage sera grande, plus on aura à craindre une évaporation du produit ; cette dernière pouvant atteindre 2 à 3 o/o du poids de l'échantillon, il est possible d'avoir un écart de 0,25 à 0,50 sur le résultat de l'analyse directe. Lorsque l'usine opère par diffusion, il est facile de préparer immédiatement, pour le contrôle, un échantillon moyen avec les rondelles ou cossettes sortant des coupe-cannes, tout en prenant les dispositions nécessaires pour éviter la dessiccation.

b) *Moulins et presses.* — Pour l'analyse de la canne par la méthode indirecte, on se sert de moulins ou presses servant à extraire le jus sur lequel porteront les essais.

Il y a divers moulins et l'un des plus employés dans les laboratoires des sucreries de cannes est celui représenté par la fig. 193.

On utilise également des moulins analogues aux cylindres à laminer, ces derniers étant rayés pour faciliter le passage des cannes.

Les presses nécessitent la division préalable de la tige en cossettes, et encore faut-il une presse excessivement puissante pour obtenir un rendement en jus suffisamment élevé. A ce point de vue la presse à double vis de Gallois et Dupont (fig. 194) donne d'excellents résultats et permet d'extraire en une seule fois le jus de 2 kgs. de cossettes. Enfin il y a d'autres presses dites sterhydrauliques avec lesquelles on obtient des pressions considérables.

D. *Dosage direct du sucre dans la canne.* — D'après les études qui ont été faites par un grand nombre de chimistes, l'emploi de l'alcool pour le dosage du sucre dans la canne, par extraction alcoolique, ne présente aucun avantage sur la méthode par digestion aqueuse à chaud ou par épuisements successifs. Avec l'eau on obtient les mêmes résultats et l'analyse est plus rapide.

Les deux méthodes principales sont :

a) La méthode aqueuse à chaud.

b) La méthode par épuisements successifs.

Avant de les décrire ; nous dirons qu'elles ne doivent être employées que dans des cas spéciaux, sur de petits échantillons de cannes ou de cossettes. On peut s'en servir pour l'analyse des cossettes prélevées à la diffusion pour établir la moyenne par poste, mais les résultats de l'analyse directe ne doivent pas être pris comme base de la richesse de la canne. On peut trouver une certaine relation entre les chiffres de l'analyse directe et ceux de l'analyse indirecte, et parfois on constate quelque condordance ; mais assez souvent il y a une différence entre les résultats soit dans un sens, soit dans l'autre, et cette différence peut être très sensible.

a) *Méthode aqueuse à chaud.* — La canne étant divisée pour obtenir un échantillon moyen et non desséché, on dose le sucre par la méthode de digestion aqueuse à chaud qui est absolument semblable à celle employée pour la betterave (voir page 277).

On pèse donc une, deux ou trois fois le poids normal dans des ballons de 100, 200 ou 300 cm^3, on y ajoute la valeur de 10 o/o d'une solution d'acétate de plomb ordinaire puis de l'eau presque jusqu'au trait. Pour éviter que la pulpe ne remonte dans le col sous l'action de l'air dilaté, on peut y mettre un disque de plomb perforé suspendu par un moyen quelconque ; ce disque est d'un diamètre un peu inférieur à celui du col des ballons et a un ou deux millimètres d'épaisseur.

On chauffe au bain-marie bouillant pendant une heure et on agite de temps en temps. On laisse refroidir, on compléte en lavant le disque, on agite, on filtre et on polarise ; on multiplie ensuite le résultat par le volume du ballon diminué d'autant de dixièmes de centimètre cube qu'on a pesé de grammes de cossettes et on divise le tout par 100.

Exemple : on a pesé 16,20 dans 100 cm³; si on trouve 15 degrés de sucre, le résultat devra être multiplié par $\frac{100-1,6}{100} = 0,984$.

$$15,00 \times 0,984 = 14,76$$

Pour obtenir un dosage très exact sur un échantillon, rappelons qu'il est indispensable de faire deux ou trois essais et de prendre la moyenne.

Il est inutile de mettre des substances alcalines qui détruisent les réducteurs et faussent le résultat de la polarisation directe.

Comme le sous-acétate de plomb lui-même a une certaine action il faut employer *l'acétate neutre de plomb*, que l'on prépare en dissolvant simplement 300 gr. de ce sel dans un litre d'eau.

Cette solution est suffisamment alcaline pour assurer la conservation du sucre cristallisable pendant toute la durée de la digestion. La solution même neutralisée par l'acide acétique suffit également.

b) *Méthode par épuisements successifs.* — On pèse 48 gr. 6 ou 52 gr. 096 de cannes[1], on met 150 à 200 cm³ d'eau, on y ajoute une trace de sous-acétate de plomb ou mieux quelques centimètres cubes de la solution d'acétate neutre de plomb, on fait bouillir 10 minutes et on décante dans un ballon d'un litre contenant 4 à 5 cm³ d'acétate de plomb On ajoute encore 150 cm³ d'eau, on fait une nouvelle ébullition de 10 à 15 minutes et ainsi de suite jusqu'à ce que le ballon soit rempli, c'est-à-dire après avoir fait six extractions au minimum.

Lorsque l'opération est terminée, on refroidit le litre et on complète à 1000 cm³, on polarise au tube de 400 mm. et on calcule le sucre d'après un coefficient déterminé à l'avance. Par exemple si l'on a pesé 52 gr 096, complété à un litre et polarisé au tube de 400 mm., la lecture devra être multipliée par 5 et divisée par 2. En résumé, le nombre de divisions trouvées au saccharimètre devra être dans ce cas, multiplié par 2,5, pour avoir le sucre o/o.

On peut également employer l'appareil Zamaron (fig. 195) que nous allons décrire et qui permet d'opérer sur 100 gr. de matière.

Cet appareil est établi de façon à exécuter 5 ou 10 analyses à la fois, et sa construction spéciale permet d'obtenir un épuisement pratique de la cossette. aussi divisée que possible, avec 6 lavages pour un volume total d'un litre.

Cet appareil semble jusqu'à présent le plus pratique pour opérer le dosage du sucre dans la canne par épuisements successifs.

Le marc reste dans le panier intérieur en toile métallique et après dessiccation donne le ligneux.

Voici la description de l'appareil et le mode opératoire que donne M. ZAMARON[2].

[1] Suivant le poids normal du saccharimètre.

[2] *Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie de France et des colonies*, tome XV, p. 74.

« L'appareil se compose de cinq ou de dix récipients cylindriques V en cuivre, reposant tous sur une table métallique.

Chaque récipient est muni d'un petit robinet en cuivre R, pour l'écoulement du liquide sucré dans un ballon de 1.000 cm³ A.

Un panier cylindrique, destiné à recevoir la pulpe divisée, se trouve dans chaque récipient. Chaque panier a un petit pressoir métallique rond T muni d'une tige.

Au fond de chaque récipient se trouve un petit croisillon métallique pour éviter le contact du fond du panier avec le fond du récipient.

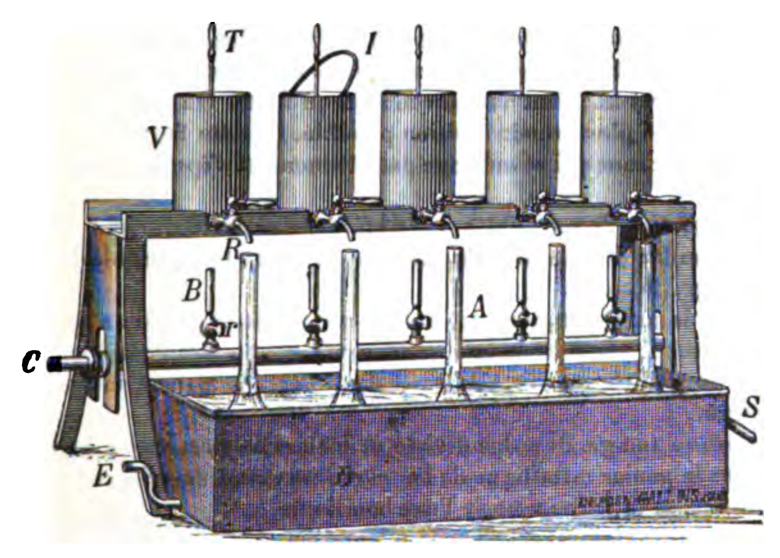


Fig. 195 *a*. — Appareil Zamaron.

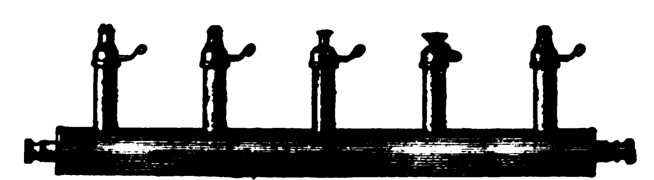


Fig. 195 *b*. — Rampe à alcool spéciale pour le chauffage.

Une rampe de cinq ou de dix becs Bensen B est placée sous les récipients pour chauffer le liquide en contact avec la pulpe.

Une table mobile se trouve fixée aux pieds de l'appareil pour recevoir cinq ou dix ballons jaugés de 1.000 cm³. Ces ballons reçoivent directement le liquide sucré de chaque récipient. Des numéros (1 à 10) sont gravés sur les récipients et sur les paniers métalliques.

Afin de pouvoir compléter le volume de 1.000 cm³ aussitôt les dix analyses terminées, on pourra adapter un récipient avec courant d'eau froide dans lequel baigneront les ballons recevant le liquide sucré

ehaud. Cette petite intallation pourra se faire dans chacun des laboratoires qui emploieront cet appareil.

Pour les analyses de cannes, on devra avoir :

1° Un coupe-cannes;

2° Un mortier en fonte (de dimension assez grande) pour diviser la canne ;

3° Un appareil pour le dosage direct du sucre dans la canne.

Dans les usines où l'on marche avec la diffusion on pourra prendre de nombreux échantillons de cossettes, afin d'obtenir à la fin de la journée, ou de la nuit, une moyenne qui, certainement, devra représenter la quantité du sucre contenu dans la canne.

Les cossettes prélevées aux coupe-cannes de l'usine, ou celles que l'on obtient au laboratoire avec des cannes qui y sont envoyées spécialement, sont broyées très finement dans un mortier en fonte. On doit faire subir à la cossette la plus grande division possible. De cette façon on obtient une pulpe de canne qui se mélange parfaitement, et s'épuise à chaud avec rapidité.

La préparation de cette pulpe doit se faire très vivement, afin d'éviter une évaporation d'eau, qui amènerait une augmentation sensible de sucre dans 100 gr. de canne.

Dès que la pulpe est préparée, on doit avoir soin de la placer dans un récipient muni *d'un couvercle*, afin d'éviter une évaporation d'eau ; ensuite on procède aussitôt à la pesée des 100 gr. de matière intimement mélangée.

On prélève 100 gr. de pulpe divisée et bien mélangée, et on les introduit dans le panier métallique de l'appareil servant à doser le sucre. Cela fait, on épuise la pulpe avec de l'eau bouillante.

On commence par verser d'abord 200 cm³ d'eau bouillante dans le récipient V de l'appareil qui contient le panier métallique et la pulpe, et on fait bouillir cette eau 10 à 12 minutes. Par suite de cette ébullition, une grande partie du sucre de la pulpe se dissout rapidement, et, au bout du temps indiqué ci-dessus, on soutire le liquide sucré dans un ballon jaugé A de 1.000 cm³. Lorsque tout ce liquide sucré est soutiré, on verse une seconde fois 200 cm³ d'eau bouillante sur la pulpe; on laisse pendant le même temps l'eau en contact avec la canne en faisant bouillir, et on procède ensuite au soutirage du liquide sucré.

Comme on doit faire six épuisements successifs, pour extraire la totalité du sucre, on ne devra plus ajouter après le second épuisement que *150 cm³ d'eau* bouillante (au lieu de 200 cm³).

Au bout du sixième épuisement on aura un volume de liquide sucré chaud, de 960 cm³ environ, à cause de l'évaporation d'eau produite par l'ébullition.

Avant de recueillir le jus du premier épuisement on devra avoir soin d'ajouter 10 ou 15 cm³ de sous-acétate de plomb à 28° Baumé afin de précipiter les matières organiques, et d'éviter l'altération du liquide sucré.

Lorsque les six épuisements sont terminés, on refroidit le jus sucré, recueilli dans le ballon, à la température de 20° C. environ, on complète le volume à 1.000 cm³, on agite le tout et on filtre.

Le liquide filtré est polarisé dans un tube de 400 millimètres.

Le nombre de degrés lus, multipliés par :

0,81	Saccharimètre LAURENT	. . . .	Poids normal	= 16 gr. 20
0,8135	—	—	—	= 16 gr. 27
1,3024	—	SCHMIDT et HAENSCH	—	= 26 gr. 048

= le sucre contenu dans 100 gr. de canne.

On peut doser le glucose sur le liquide filtré.

La pulpe, une fois épuisée, est pressée assez fortement dans le panier même, à l'aide du petit pressoir T, pour en extraire le plus d'eau possible, et on la porte ensuite en la laissant dans le panier à l'étuve chauffée à 100-110° pour la dessécher complètement. Lorsque la dessiccation est terminée, on obtient la quantité de ligneux contenu dans la canne pour 100 gr. de matière.

Cette méthode est rapide et certaine ; et l'on arrive facilement à obtenir de très bons résultats.

Aucune altération ne se produit pendant l'ébullition ».

2° Dosage du ligneux

La canne contient une proportion très variable de résidu insoluble dans l'eau qu'on appelle ligneux ou fibre. La proportion de ligneux varie avec l'âge des cannes, la maturité, la qualité des cannes, etc. Dans une même canne, le ligneux varie suivant la hauteur, les nœuds ou entre-nœuds, la partie intérieure ou extérieure, etc.

Mais en dehors de toutes ces considérations, la quantité de ligneux varie avec le procédé employé pour sa détermination.

Le tableau suivant dû à M. W. KRUGER montre les différences obtenues dans le dosage du ligneux.

Par extraction alcoolique

Durée de l'extraction	Trois heures	Six heures	Neuf heures	Différence
—	—	—	—	—
N° 1	10,25	10,11	10,00	0,25
N° 2	10,62	10,46	10,37	0,25
N° 3	10,19	10,08	10,00	0,19

Par extraction aqueuse

Nombre d'épuisements successifs	Dix	Quinze	Vingt	Différence
—	—	—	—	—
N° 1	9,94	9,75	9,46	0,48
N° 2	9,98	9,78	9,59	0,39
N° 3	10,13	9,92	9,73	0,40

D'après M. H. Prinsen Geerligs, la différence entre le ligneux obtenu par extraction alcoolique et par digestion aqueuse est d'autant plus élevé que la canne est plus jeune.

La méthode la plus simple et qui concorde le mieux avec les procédés d'extraction industriels est celle des épuisements successifs que l'on effectuera facilement au moyen de l'appareil Zamaron en même temps que le dosage du sucre (voir page 382). Le résidu du panier métallique est mis à l'étuve et pesé après dessiccation. On en déduit facilement le ligneux o/o de canne.

III. — Fabrication et produits

On peut dire d'une façon générale que pour l'analyse des produits de sucrerie de cannes on emploie les mêmes méthodes que pour les produits de la sucrerie de betteraves, et à cet effet nous renvoyons nos lecteurs aux différents paragraphes du chapitre XXII.

Cependant nous devons faire quelques observations importantes et qui présentent un très grand intérêt.

Tous les produits de la sucrerie de cannes renferment une proportion plus ou moins grande de sucres réducteurs qui faussent les résultats directs de la polarisation.

Par conséquent, si l'on veut avoir une *polarisation exacte* des produits de la sucrerie de cannes il faut procéder au dosage du sucre cristallisable réel par la méthode Clerget, aussi bien sur les jus que sur les solutions des produits divers de la fabrication : sirops, égouts, masses cuites, sucres et mélasses.

La polarisation directe est en général toujours inférieure à la polarisation correspondant au sucre cristallisable réel.

Cette influence des réducteurs peut atteindre 0,10, 0,20 et même 0,60 o/o cm^3 dans les jus, et aller jusqu'à 2, 3 et 5 o/o dans la mélasse suivant sa composition et la quantité de réducteur existant. Suivant les pays, l'époque et l'année, la canne peut contenir de 1 à 10 et 12 de réducteurs o/o de sucre, et dans la mélasse on en constate quelquefois jusqu'à 100 et 120 o/o du poids du sucre cristallisable.

Pour le contrôle ordinaire de la fabrication du sucre de cannes on peut se contenter des analyses par détermination directe de la polarisation.

Mais chaque semaine, ou par décade, on doit connaître les relations existant entre l'analyse apparente et l'analyse réelle. Cette différence varie suivant les années, les endroits et l'époque de la fabrication.

L'analyse apparente s'établit par la détermination :

1° Du brix de la solution à l'aide d'un brix, d'un densimètre ou d'une balance spéciale dite de Mohr, de Westphal, etc. ;

2° Du sucre par polarisation directe ;

3° Du sucre réducteur par la décoloration d'un certain volume de liqueur cuivrique suivant les indications de Violette. C'est le procédé le plus rapide.

On a ainsi la pureté apparente et le sucre réducteur apparent o/o de sucre.

L'analyse réelle s'exécute comme suit :

1° Dosage de la matière sèche au moyen de la pierre ponce (voir page 297);

2° Dosage du sucre réducteur par la pesée de l'oxyde de cuivre calciné, après réduction au bain-marie bouillant ;

3° Le sucre par la méthode Clerget.

Pour l'analyse complète on détermine les cendres sulfatées soit directement pour les produits assez purs soit après addition de sucre pour les produits impurs.

On a ainsi les éléments nécessaires pour déduire la proportion de matières organiques. La différence entre l'analyse apparente et l'analyse réelle peut être très considérable en raison des variations dues à la qualité des cannes, ou au mode d'épuration des jus et on ne peut en donner une moyenne.

La mélasse de cannes par exemple est beaucoup plus variable dans sa composition que la mélasse de betteraves.

La mélasse de canne peut renfermer tout d'abord :

De 15 à 30 o/o d'eau réelle ;

De 5 à 15 o/o de cendres ;

De 5 à 30 o/o de réducteurs ;

De 25 à 45 o/o de sucre cristallisable Clerget ;

De 8 à 20 o/o de matières organiques.

Voici cependant un exemple de cette différence entre les deux analyses :

	Analyse apparente	Analyse réelle
	—	—
Eau	13,0	20,0
Sucre	37,0	40,0
Réducteurs . . .	11,0	13,0
Cendres	12,0	12,0
Matières organiques.	27,0	15,0
	100,0	100,0

Pureté.	42,7	50,0
Salin	3,3	3,3
Matières organiques o/o de cendres. .	225	125,0

Composition des impuretés

Réducteurs.	22,0	30,2
Cendres.	24,0	27,9
Matières organiques . .	54,0	41,9
	100,0	100,0

On voit que les matières étrangères de la mélasse de canne et par conséquent de la canne influencent plus le brix que celles renfermées dans la betterave; c'est ce qui explique l'écart entre les teneurs en matières sèches. De même l'influence du sucre réducteur produit toujours une augmentation pour le sucre Clerget. En résumé la pureté réelle est toujours bien supérieure à la pureté apparente dans les produits de la canne.

Par conséquent la comparaison des résultats obtenus dans différentes usines neprésente un véritable intérêt que si elle porte sur les analyses réelles.

Nous ajouterons également une remarque très importante à propos du sous-acétate de plomb employé dans l'analyse apparente ordinaire.

Ce réactif ne doit pas être employé en excès car il modifie le pouvoir rotatoire des solutions en précipitant une partie des réducteurs (principalement du lévulose), ce qui augmente la polarisation vers la droite.

C'est pour cette raison que, lorsqu'on veut avoir des essais comparatifs dans une même usine, on doit connaître, par des expériences préliminaires, les quantités du réactif plombique à employer pour les solutions des principaux produits, jus ,égouts masses cuites, mélasses, afin d'être certain d'en avoir mis assez et sans un excès nuisible.

En agissant autrement deux chimistes opérant sur la même dissolution peuvent trouver des écarts notables dans la polarisation directe. La température agit également et les solutions contenant des réducteurs polarisent d'autant plus à droite que la température est plus élevée, puisque dans ce cas les réducteurs polarisent moins vers la gauche.

On doit donc prendre de grandes précautions en sucrerie de cannes pour obtenir des résultats apparents comparatifs.

En outre nons rappelons que pour l'inversion Clerget il est nécessaire, lorsqu'on veut exécuter des dosages très précis, de déterminer la constante à appliquer dans les conditions où l'on opère et avec les mêmes instruments, et de ne pas employer, simplement et sans vérification, l'une des constantes 144,0 ou 142,6 suivant qu'on suit la méthode française ou la méthode allemande.

Avec les observations précédentes il sera facile, en se rapportant aux méthodes décrites pour les analyses des produits de la sucrerie de betteraves, de procéder, avec la même exactitude, à l'analyse des produits de la sucrerie de cannes.

IV. — Sous-Produits

La plupart des sous-produits de la fabrication du sucre de canne sont analogues à ceux de la sucrerie de betteraves et on trouvera dans le chapitre XXII tous les détails concernant leur analyse.

Le plus important des sous-produits spéciaux est constitué par le résidu même de la canne et appelé ordinairement « bagasse ». On l'emploie comme combustible.

Bagasse.— 1° *Dosage du sucre.*— Il s'effectue comme le dosage direct du sucre dans la canne (voir page 381).

2° *Dosage de l'humidité.*

a) *Dosage ordinaire.* — On dessèche 100 gr. de bagasse dans une étuve à 100-110° C. jusqu'à poids constant. La dessiccation est lente et ce procédé exige quelques heures.

b) *Dosage rapide.* — Cette méthode permet de connaître immédiatement la teneur approximative de la bagasse en eau. Elle est basée sur ce principe que dans un récipient rempli toujours de la même façon avec de la bagasse, le poids de matère sèche est sensiblement le même. Si donc la proportion d'eau augmente, le poids de la bagasse augmente aussi.

On utilise une boîte de 16 litres environ de capacité. On la pèse vide puis, sans tasser, on la remplit de bagasse. On pèse à nouveau. Sur deux ou trois échantillons du même vase on dose l'eau sur 100 gr. d'après le procédé *a*. On a ainsi l'eau o/o qui correspond à la différence de poids déterminée précédemment. On renouvelle cette expérience pour des bagasses contenant plus ou moins d'eau et on peut établir pour un récipient donné une table analogue à la suivante qui permettra par une simple pesée d'avoir immédiatement la teneur approximative de la bagasse en eau.

Poids du récipient vide	Poids du récipient plein	Poids de la matière humide	Eau o/o
—	—	—	—
1 kg. 130	6 kg. 000	4 kg. 870	81 à 82
—	5 500	4 370	80
—	3 760	2 630	70
—	2 820	1 690	60
—	2 260	1 130	50
—	1 880	0 750	40
—	1 610	0 480	30
—	1 410	0 280	20
—	1 255	0 125	10

Comme l'opération n'est pas longue, on la répète plusieurs fois, on prend la moyenne et l'approximation ainsi obtenue est suffisante dans la généralité des cas.

CHAPITRE XXIV

AMIDON, DEXTRINE, GLUCOSE

Par le Dr E. Parow, Berlin
(de l'Institut des industries de fermentation et de l'amidonnerie)

AMIDON[1]

Généralités. — La fabrication de l'amidon et de la fécule n'est soumise à aucun contrôle chimique. Les analyses portent seulement, d'un côté sur les matières premières et le produit manufacturé, de l'autre sur les résidus qui, contenant encore de l'amidon, permettent de déterminer exactement le rendement.

Matières premières. — Dans les matières premières (pommes de terre ou céréales), on ne détermine en général que la teneur en amidon, et pour quelques matières premières accessoires on se contente de contrôler la pureté.

Produit. — Pour l'essai de l'amidon il suffit en général d'effectuer le dosage de l'eau. Dans les amidons de première qualité il faut en outre rechercher les acides et le chlore. Les bons amidons du commerce, séchés à l'air, ne doivent contenir que 20 o/o d'eau et être exempts d'acide et de chlore ; la fécule est cependant livrée à l'état de « fécule verte » (c'est-à-dire sans avoir subi une dessiccation particulière) aux fabriques de glucose, et sous cette forme elle peut contenir jusqu'à 50 o/o d'eau. L'amidon des céréales, souvent falsifié, doit être, à ce point de vue, soumis à un contrôle sérieux.

[1] Bibliographie : Mercker-Delbrück, *Handbuch der Spiritusfabrikation*, 8, Aufl., Berlin, Parey, 1903 ; Stohmann, *Stærkefabrikation*, Berlin, Wigandt, Hempel und Parey, 1878 ; L. v. Wagner, *Stærkefabrikation in Verbindung mit der Dextrin- und Traubenzuckerfabrikation*, Braunschweig, Vieveg, 1876 ; Schwackœfer, *Lehrbuch der landwirtschaftlich-chemischen Technologie*, Wien, Faesi, 1883 ; Saare, *Fabrikation der Kartoffelstærke*, Berlin, Springer, 1897 ; *Zeitschrift für Spiritusindustrie*, Berlin, Parey.

Matières premières

Pommes de terre[1]. — En amidonnerie la teneur en fécule est seule importante. Dans la pratique on la déduit du poids spécifique. Le poids spécifique des pommes de terre varie entre 1,08 et 1,15 ; les pommes riches en fécule ont en général un poids spécifique et une teneur en substance sèche plus élevés que les pommes pauvres. Le poids spécifique est employé depuis longtemps pour déterminer la teneur des pommes de terre en fécule. Bien que cette méthode ne soit pas scientifiquement exacte, elle est d'une exécution facile et elle fournit des résultats utiles se rapprochant assez de la réalité[2]. Elle est basée sur ce fait que le poids spécifique des pommes de terre est en raison directe de leur teneur en fécule. Pour la pratique on a dressé des tables qui donnent immédiatement la teneur en fécule et en substance sèche connaissant le poids spécifique.

Balling et Pohl ont donné des tables de ce genre, mais elles ne sont presque plus employées. Les chiffres de Balling ne sont pas exacts, car ils ne se rapportent qu'à la substance séchée à l'air et non à la substance sèche obtenue à 100°. C'est pour cette raison que Holdefleiss et plus tard Heidepriem ont donné de nouvelles tables qui diffèrent d'ailleurs considérablement l'une de l'autre.

Behrend, Mærcker et Morgen[3] ont calculé des tables basées sur des méthodes analytiques perfectionnées ; elles sont aujourd'hui d'un usage presque exclusif.

Les travaux de Behrend, Mærcker et Morgen ont montré que la méthode de détermination de la fécule par le poids spécifique a été très surfaite au point de vue de son exactitude et de sa sûreté Pour un même poids spécifique notamment, la teneur en substance sèche n'est pas constante, elle varie de ± 0,5 à ± 4,9 o/o ; cette variation est due à la présence plus ou moins considérable de petites cavités remplies d'air et qui influent beaucoup sur le poids spécifique.

La différence entre la teneur en substance sèche et la teneur en fécule est sensiblement constante et égale à 5,752 ; cela provient de ce que les

[1] La composition chimique des pommes de terre est la suivante (d'après J. König). (*Chemische Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs-und Genussmittel*).

	Eau	Substance azotée	Matière grasse	Matière extractive non azotée	Fibres végétales	Cendres
	—	—	—	—	—	—
Moyenne.	75,48	1,95	0,15	20,69	0,75	0,98
Maximum.	82,86	3,66	0,31	21,24	1,37	1,45
Minimum.	68,29	0,57	0,03	18,75	0,28	0,53

[2] Pour un exposé exact de la marche à suivre de cette méthode voir : *Landwirtschaftliche Jabrbücher*, 1877. Supplementband : Holdefleiss, *Uebcr dic Wertbestimmung der Kartoffeln*, Mærcker-Delbruck, *Spiritusfabrikation*, 1903.

[3] *Zeitschrift für Spiritusindustrie*, 1879, p. 361 : *Agrikulturchemisches Zentralblatt*, 1880, p. 452.

matières autres que la fécule contenues dans la pomme de terre ne présentent que de faibles variations.

L'erreur possible dans la détermination de la fécule par le poids spécifique est généralement de $\pm$ 2 o/o, c'est-à-dire qu'une pomme de terre qui, d'après son poids spécifique, devrait contenir 20 o/o de fécule, peut en renfermer de 18 à 22 o/o. La raison de ce fait est que la teneur en fécule de la substance sèche de la pomme de terre n'est pas constante ; elle peut varier de 71 à 80 o/o. Le poids spécifique permet donc de déduire assez exactement la teneur en substance sèche mais non pas la teneur en fécule de pommes de terre.

Méthodes de détermination du poids spécifique. — Pour déterminer le poids spécifique des corps solides on peut employer deux méthodes : la méthode indirecte et la méthode directe.

Méthode indirecte. — Dans cette méthode on prépare un liquide de densité égale à celle du corps solide à essayer et on détermine ensuite le poids spécifique de ce liquide soit à l'aide de l'aréomètre (on se sert souvent du saccharomètre de BALLING, voir Sucre de betterave, p. 230 et suivantes), soit par toute autre méthode. Pour effectuer l'expérience avec des pommes de terre, on emploie une solution de sel marin. Dans un vase en verre d'une capacité de 5 à 6 litres, on verse environ 2 litres d'une solution de sel marin saturée à la température ordinaire et dans ce liquide on introduit les pommes de terre à essayer. Celles-ci doivent représenter l'échantillon moyen exact d'une grande quantité de tubercules (ce à quoi il faut surtout faire attention, car la teneur en fécule des différentes pommes de terre oscille entre 9 et 28 o/o) et avant leur immersion dans la solution salée elles doivent être lavées et ensuite séchées avec un linge souple. On opère sur 20 à 30 tubercules environ et après les avoir plongées dans l'eau salée on ajoute de l'eau pure en agitant continuellement, jusqu'à ce que la moitié des pommes de terre flotte à la surface et que l'autre moitié tombe au fond. Le poids spécifique du liquide que l'on détermine ensuite correspond au poids spécifique moyen des pommes de terre essayées et dans les tables données pages 393 et 394 on cherche la teneur en fécule correspondante. Cette méthode, indiquée par FRÉSÉNIUS et SCHULTZE, a été introduite dans la pratique par KROCKER, qui a construit également un aréomètre. Cette méthode n'est pas usitée par suite de son peu de précision.

Méthodes directes. — Le poids spécifique peut, comme on le sait, être exprimé par la formule $d = \frac{p}{V}$, c'est-à-dire qu'il est égal au poids absolu p du corps en question divisé par le poids v de l'eau qu'il déplace (volume de ce corps).

Méthode de STOHMANN[1]. — Cette méthode consiste à mesurer le volume de l'eau déplacée par un certain nombre de pommes de terre. L'appareil, extrêmement simple (fig. 196 et 197), se compose d'un vase

[1] *Journal für Landwirthschaft*, 1859, p. 206.

TABLE I

Détermination de la teneur en substance sèche et en fécule des pommes de terre, d'après le poids spécifique (Behrend, Mærcker et Morgen).

Poids spécifique	Substance sèche 0/0	Fécule 0/0	Poids spécifique	Substance sèche 0/0	Fécule 0/0
1,080	19,7	13,9	1,120	28,3	22,5
081	19,9	14,1	121	28,5	22,7
082	20,1	14,3	122	28,7	22,9
083	20,3	14,5	123	28,9	23,1
084	20,5	14,7	124	29,1	23,3
085	20,7	14,9	125	29,3	23,5
086	20,9	15,1	126	29,5	23,7
087	21,2	15,4	127	29,8	24,0
088	21,4	15,6	128	30,0	24,2
089	21,6	15,8	129	30,2	24,4
1,090	21,8	16,0	1,130	30,4	24,6
091	22,0	16,2	131	30,6	24,8
092	22,2	16,4	132	30,8	25,0
093	22,4	16,6	133	31,0	25,2
094	22,7	16,9	134	31,3	25,5
095	22,9	17,1	135	31,5	25,7
096	23,1	17,3	136	31,7	25,9
097	23,3	17,5	137	31,9	26,1
098	23,5	17,7	138	32,1	26,3
099	23,7	17,9	139	32,3	26,5
1,100	24,0	18,2	1,140	32,5	26,7
101	24,2	18,4	141	32,8	27,0
102	24,4	18,6	142	33,0	27,2
103	24,6	18,8	143	33,2	27,4
104	24,8	19,0	144	33,4	27,6
105	25,0	19,2	145	33,6	27,8
106	25,2	19,4	146	33,8	28,0
107	25,5	19,7	147	34,1	28,3
108	25,7	19,9	148	34,3	28,5
109	25,9	20,1	149	34,5	28,7
1,110	26,1	20,3	1,150	34,7	28,9
111	26,3	20,5	151	34,9	29,1
112	26,5	20,7	152	35,1	29,3
113	26,7	20,9	153	35,4	29,6
114	26,9	21,1	154	35,6	29,8
115	27,2	21,4	155	35,8	30,0
116	27,4	21,6	156	36,0	30,2
117	27,6	21,8	157	36,2	30,4
118	27,8	22,0	158	36,4	30,6
119	28,0	22,2	159	36,6	30,8

TABLE II

Comparaison entre les données de Behrend, Mærker et Morgen et celles de Holdefleiss sur la teneur en substance sèche et en fécule.

Poids spécifique	Substance sèche d'après Behrend Mœrcker et Morgen 0/0	Substance sèche d'après Holdefleiss 0/0	Différence 0/0	Fécule d'après Behrend Mœrcker et Morgen 0/0	Fécule d'après Holdefleiss 0/0	Différence 0/0
1,080	19,7	19,5	— 0,2	13,9	15,4	+ 1,5
082	20,1	19,8	— 0,3	14,3	15,6	+ 1,3
084	20,5	20,2	— 0.3	14,7	15,9	+ 1,2
086	20,9	20,5	— 0,4	15,1	16,2	+ 1,1
088	21,4	20,9	— 0,5	15,6	16,5	+ 0,9
1,090	21,8	21,3	— 0,5	16,0	16,9	+ 0,9
092	22,2	21,7	— 0,5	16,4	17,2	+ 0,8
094	22,7	22,2	— 0,5	16,9	17,6	+ 0,7
096	23,1	22,6	— 0,5	17,3	18,0	+ 0,7
098	23,5	23,0	— 0,5	17,7	18,4	+ 0,7
1,100	24,0	23,5	— 0,5	18,2	18,8	+ 0,6
102	24,4	23,9	— 0,5	18,6	19,2	+ 0,6
104	24,8	24,4	— 0,4	19,0	19,6	+ 0,6
106	25,2	24,9	— 0,3	19,4	20,0	+ 0,6
108	25,7	25,4	— 0,3	19,9	20,4	+ 0,5
1,110	26,1	25,8	— 0,3	20,3	20,9	+ 0,6
112	26,5	26,3	— 0,2	20,7	21,3	+ 0,6
114	26,9	26,8	— 0,1	21,1	21,7	+ 0,6
116	27,4	27,3	— 0,1	21,6	22,2	+ 0,6
118	27,8	27,8	± 0,0	22,0	22,6	+ 0,6
1,120	28,3	28,2	— 0,1	22,5	23,1	+ 0,6
122	28,7	28,7	± 0,0	22,9	23,5	+ 0,6
124	29,1	29,2	+ 0,1	23,3	23,9	+ 0,6
126	29,5	29,7	+ 0,2	23,7	24,3	+ 0,6
128	30,0	30,1	+ 0,1	24,2	24,8	+ 0,6
1,130	30,4	30,6	+ 0,2	24,6	25,2	+ 0,6
132	30.8	31,1	+ 0,3	25,0	25.6	+ 0,6
134	31,3	31,5	+ 0,2	25,5	26,0	+ 0,5
136	31,7	31,9	+ 0,2	25,9	26,4	+ 0,5
138	32,1	32,4	+ 0,3	26,3	26,7	+ 0,4
1,140	32,5	32,8	+ 0,3	26,7	27,1	+ 0,4
142	33,0	33,2	+ 0,2	27,2	27,4	+ 0,2
144	33,4	33,6	+ 0,2	27,6	27.8	+ 0,2
146	33,8	34,0	+ 0,2	28,0	28,1	+ 0,1
148	34,3	34,4	+ 0,1	28,5	28,4	— 0,1
1,150	34,7	34,7	± 0,0	28,9	28,7	— 0,2

TABLE III

Comparaison entre les données de Balling, Holdefleiss et Behrend-Mærcker et Morgen sur la teneur en fécule des pommes de terre, d'après le poids spécifique.

Poids spécifique	Teneur en fécule			Poids spécifique	Teneur en fécule		
	D'après Balling	D'après Holde-fleiss	D'après Behrend Mærcker et Morgen		D'après Balling	D'après Holde-fleiss	D'après Behrend Mærcker et Morgen
1,083	14,73	15,77	14,5	1,116	22,54	22,18	21,6
1.085	15,19	16,07	14,9	1,119	23,27	22,83	22,5
1.087	15,65	16,38	15,4	1,122	24,01	23,49	22,9
1.092	16,81	17,23	16,4	1,124	24,50	23,92	23,3
1,094	17,28	17,59	16.9	1,125	24,75	24,13	23,5
1,097	17,99	18,16	17,5	1.126	24,99	24.34	23,7
1,098	18,23	18,36	17.7	1,127	25,24	24,55	24,0
1,102	19,17	19,16	18,6	1,129	25,75	24,97	24,4
1,104	19,65	19,58	19,0	1,132	26,49	25,58	25,0
1,106	20,13	20,01	19.4	1,135	27,24	26.17	25,7
1,108	20,61	20,43	19,9	1,139	28,24	26,91	26,5
1,109	20,85	20,65	20,1	1.140	28,49	27,09	26,7
1,110	21,09	20,86	20,3	1,142	28,99	27,44	27,2
1,112	21,57	21,30	20,7	1,146	29,99	28,09	28,0
1,113	21,81	21,52	20,9	1,151	31,24	28,80	29,1
1,114	22,05	21,74	21,1	1.156	32,49	29,39	30,2

cylindrique en verre de 3 litres de capacité dans lequel on verse une certaine quantité d'eau dont on limite et détermine le volume à l'aide d'une tige pointue soudée à une plaque métallique. On peut commencer par verser l'eau avec un vase gradué et quand on a presque atteint le niveau où le liquide doit s'élever, on ajoute le reste de l'eau au moyen d'une pipette ou d'une burette. On s'aperçoit que le niveau est atteint lorsqu'une goutte d'eau adhère à la pointe métallique. Si maintenant avant de remplir le vase on y met une quantité pesée de pommes de terre et si on y verse de nouveau de l'eau jusqu'à la pointe métallique, en ayant soin de mesurer la quantité versée, on en déduit le volume occupé par les pommes de terre.

Exemple : Le vase rempli avec de l'eau jusqu'à la pointe contient 1.875 cm^3; après l'introduction de 750 gr. de pommes de terre il n'a fallu pour arriver au même niveau que 1.203 cm^3 d'eau.

Le volume de 750 gr. de pommes de terre s'élève donc à 1.875 — 1.203 = 672 cm^3 ; leur poids spécifique est par suite (d'après la formule $d = \frac{p}{v}$) $\frac{750}{672} = 1{,}115$. Ce qui correspond, d'après la table de Behrend, Mærcker et Morgen à 21,4 o/o de fécule.

Dans la modification que SCHERTLER [1] a apportée à l'appareil de STOHMANN, la différence de niveau avant et après addition des pommes de terre peut être mesurée à l'aide d'une vis terminée en pointe et lue immédiatement sur une échelle dont est muni l'appareil (fig. 198).

Appareil de SCHWARTZE. — SCHWARTZE [2] a construit un appareil simple mais qui, d'après NOBBE, ne donne pas de très bons résultats. Dans cet appareil on mesure la quantité d'eau déplacée par une quantité pesée de pommes de terre et s'écoulant par un ajutage. Il faut veiller à ce que les pommes de terre soient parfaitement nettoyées ; elles doivent avoir, ainsi que l'eau, une température telle que les bulles d'air ne puissent pas y adhérer (ce que l'on évitera en les plongeant préalablement dans l'eau) et la surface de l'eau doit toujours être parfaitement tranquille. En observant ces prescriptions, les déterminations sont justes.

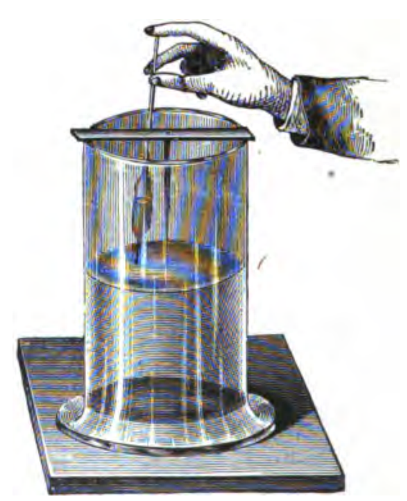


Fig. 196. — Appareil de Stohmann.

Balances hydrostatiques. — Les méthodes les plus fréquemment employées dans la pratique reposent sur la détermination directe du volume des pommes de terre en les pesant sous l'eau. On effectue également une pesée dans l'air et on en déduit facilement le poids spécifique.

Balance de BALLING et FESCA [3] (fig. 199). — On voit suffisamment d'après les deux figures comment l'opération doit être effectuée. Lorsqu'on fait la tare, le panier en toile métallique doit plonger entièrement dans l'eau. Une fois la tare faite, on pèse les pommes de terre (généra-

[1] SCHERTLER, *Anwendung des spezifischen Gewichts als Mittel zur Wertbestimmung von Kartoffeln, usw.*, Vienne, Hartleben, 1873.
[2] *Die Kartoffel und ihre Kultur ; Amtlicher Bericht über die Kartoffelausstellung zu Altenburg* 1875, von NOBBE, usw., Berlin, 1876.
[3] BALLING, *Branntweinbrennerei*, 1865, I, 305

lement 5 kgr.) dans l'air puis sous l'eau. Le poids P nécessaire pour rétablir l'équilibre représente le poids de l'eau v déplacé par 5 kgr. de pommes de terre. Par conséquent le poids spécifique d est égal à $\frac{5}{P}$ $\left(\text{d'après la formule } d = \frac{p}{v}\right)$.

Pour rendre l'opération plus rapide, HURTZIG (fig. 200), a adapté la balance de FESCA à un peson à ressort et SCHWARTZE à une balance décimale munie d'un poids mobile et d'une graduation sur le bras le plus

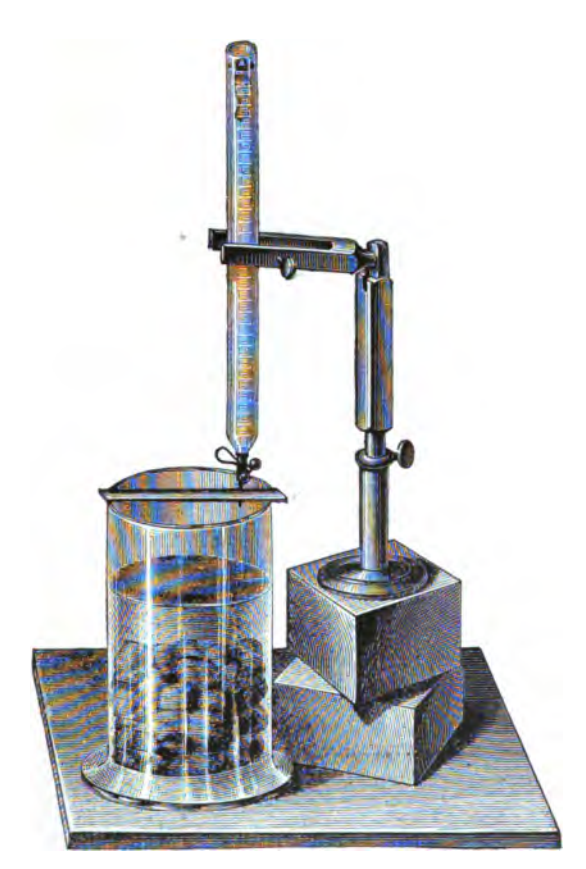


Fig. 197. — Appareil de Stohmann.

long donnant directement la teneur centésimale en fécule (fig. 201). REIMANN a construit, sur la demande de l'Association des fabricants d'alcool de l'Empire allemand (DELBRUCK) une très grande balance décimale supportée par le récipient d'eau lui-même (fig. 202).

Tandis que presque toutes les balances précédemment citées, ne sont plus ou presque plus employées aujourd'hui dans la pratique, la balance de REIMANN s'est beaucoup répandue et est très employée dans les laboratoires et les usines. Le petit bras de cette balance porte deux paniers

métalliques placés l'un au-dessus de l'autre et le panier inférieur plonge dans l'eau remplissant le baquet ; on pèse alors dans le panier supérieur exactement 5 kgr. de pommes de terre sèches, puis on les place dans le panier inférieur où elles éprouvent une perte de poids correspondant à l'eau qu'elles déplacent. On peut également, pour aller plus vite, peser des tubercules humides, mais dans ce cas il faut tenir compte de l'eau



Fig. 198. — Appareil de Schwartze.

adhérant aux pommes de terre et peser 5.050 gr. de pommes de terre humides au lieu de 5.000 gr. de pommes de terre sèches ; mais en général on opère comme il a été dit plus haut.

Dans la table de Saare, revue et corrigée pour la détermination de la teneur en fécule et en substance sèche des pommes de terre, on trouve à côté du poids de 5.000 gr. de pommes de terre, obtenu sous l'eau, le poids spécifique correspondant, puis la teneur en fécule et en substance sèche.

TABLE IV

Détermination de la teneur en fécule et en substance sèche des pommes de terre, d'après leur poids spécifique [1].

Emploi des balances Krockers et de Reimann

Poids de 5.000 gr. de pommes de terre immergées en gr.	Poids spécifique	Teneur en substance sèche 0/0	Teneur en fécule 0/0	Poids de 5.000 gr. de pommes de terre immergées en gr.	Poids spécifique	Teneur en substance sèche 0/0	Teneur en fécule 0/0
345	1,074	18,3	12,5	520	1,115	27,4	21,6
350	1,075	18,5	12.7	525	1,117	27,6	21,8
355	1,076	18,8	13,0	530	1,119	27,9	22,1
360	1,078	19,1	13,3	535	1,120	28,2	22,4
365	1,079	19,4	13,6	540	1,121	28,5	22,7
370	1,080	19,7	13,9	545	1,122	28,7	22,9
375	1,081	19,9	14,1	550	1,124	28,9	23,1
380	1,082	20,1	14,3	555	1,125	29,2	23,4
385	1,083	20,3	14,5	560	1,126	29,5	23,7
390	1,084	20,6	14,8	565	1,127	29,8	24.0
395	1,086	20.9	15,1	570	1,129	30,1	24.3
400	1,087	21,2	15,4	575	1,130	30,4	24,6
405	1,088	21,4	15,6	580	1,131	30,6	24,8
410	1,089	21,6	15,8	585	1,132	30,9	25,1
415	1,091	21,8	16,0	590	1,134	31,2	25,4
420	1,092	22.1	16,3	595	1,135	31,5	25,7
425	1.093	22.4	16,6	600	1,136	31,7	25,9
430	1,094	22,7	16,9	605	1,138	32,0	26,2
435	1,095	22,9	17,1	610	1,139	32,3	26,5
440	1,097	23,1	17,3	615	1,140	32.5	26,7
445	1,098	23,5	17,6	620	1,142	32,8	27,0
450	1,099	23,7	17,9	625	1,143	33,1	27,3
455	1,100	24,0	18,2	630	1,144	33,4	27,6
460	1,101	24,2	18,4	635	1,146	33,7	27,9
465	1,102	24,4	18,6	640	1,147	34,0	28,2
470	1,104	24,7	18,9	645	1,148	34,3	28.5
475	1,105	25.0	19,2	650	1,149	34,5	28,7
480	1,106	25,2	19,4	655	1,151	34,8	29,0
485	1,107	25,5	19,7	660	1,152	35,1	29,3
490	1.109	25,8	20,0	665	1,153	35.4	29,6
495	1,110	26,1	20,3	670	1,155	35,7	29,9
500	1,111	26,3	20,5	675	1,156	36,0	30,2
505	1,112	26,5	20.7	680	1,157	36,2	30,4
510	1,113	26,8	21,0	685	1,159	36,4	30,6
515	1,114	27,1	21,3				

[1] MÆRCKER-DELBRÜCK, *Spiritusfabrikation*, 8e édition, 1903.

Récemment l'Association des fabricants d'alcool en Allemagne a fait construire sur les indications de Parow une balance à poids mobile coulissant et à échelle graduée empiriquement. La balance de Parow (fig. 203) se distingue de celle de Reimann en ce que sur le fléau décimal est adapté une glissière *a* sur laquelle peut coulisser un poids rond nickelé *b* ; à ce poids est fixée une règle *c* portant l'échelle graduée. La balance toute entière est fixée au moyen de l'écrou *g* sur le support de la cuve, et porte de l'autre côté les corbeilles en fer galvanisé qui reçoivent les pommes de terre.

Après avoir immobilisé le fléau, et suspendu les corbeilles comme pour la balance de Reimann, on remplit la cuve avec de l'eau à 17°5 C. jusqu'à ce que le panier inférieur soit complètement recouvert et que l'eau arrive jusqu'à l'orifice du trop-plein. La corbeille inférieure ne doit toucher ni

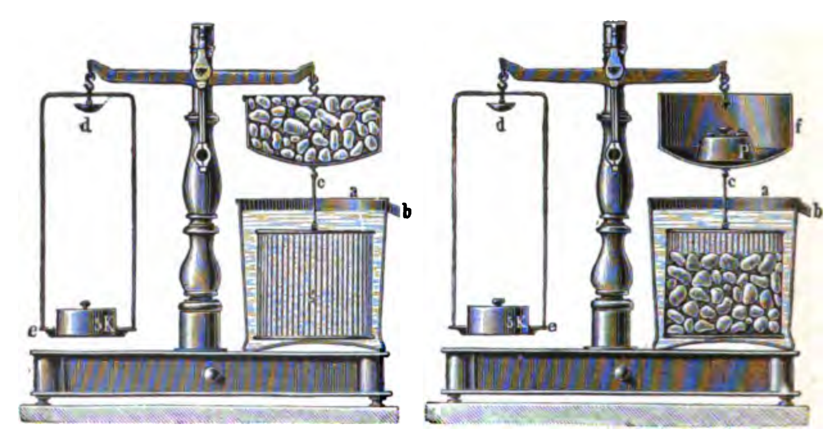


Fig. 199. — Balance de Balling et Fesca.

le fond ni les parois de la cuve. Le réglage de la balance s'effectue de la façon suivante :

Le gros poids nickelé *b* est poussé vers la droite jusqu'à la goupille et la règle mobile *c* jusqu'à la deuxième goupille. A l'aide de la masse de tarage en laiton *d* on règle la balance pour que les deux index se trouvent en face l'un de l'autre exactement comme pour la balance de Reimann. Pour peser 5 kgr. de pommes de terre sèches on déplace le poids *b* avec la règle *c* vers la gauche jusqu'à ce que l'indicateur que le poids porte sur le côté vienne sur la division 5.000. Si l'on n'a pas de pommes sèches et qu'elles doivent être pesées humides, on glisse le poids jusqu'à la division 5.050. En serrant la vis *e* on immobilise le système.

Pour la pesée sous l'eau on déplace à nouveau le poids *b* et sa règle *c* vers la droite jusqu'à ce que l'indicateur du poids vienne sur la division 345 de sa glissière, puis on rétablit l'équilibre de la balance en déplaçant la règle mobile seule ; on peut alors lire sur celle-ci la teneur

centésimale en fécule en regard d'une marque placée sur la face antérieure du poids *b*.

Dans cette opération il faut prendre certaines précautions si l'on veut avoir un résultat très exact. Les pommes de terre doivent être bien nettoyées, brossées et séchées avec un torchon. Pour la pesée sous l'eau on se sert d'eau pure et claire, dont la température doit être de 17°5 C., car les tables sont calculées pour cette température; le panier doit, avant et pendant la pesée, plonger dans l'eau à la même profondeur. On obtient un résultat plus exact en employant les pommes de terre coupées. Lorsqu'on a des pommes de terre atteintes de pourriture sèche, il faut retrancher les

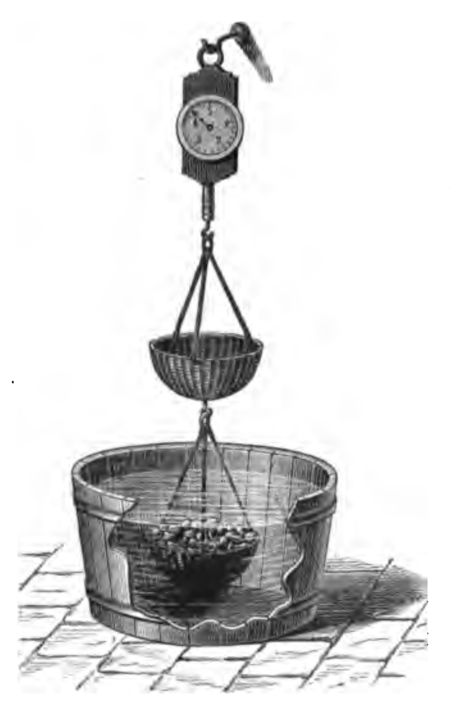


Fig. 200. — Balance de Hurtzig.

parties attaquées; les tubercules atteints de pourriture humide, gelés, gatés, non mûrs ou très germés ne doivent pas être utilisés car les tables ne sont calculées que pour des pommes de terre saines. Dans le cas des pommes de terre fortement gelées le mieux est, d'après Saare, de les tremper dans l'eau chaude pour en dégager facilement la partie atteinte et de les peser rapidement à l'état humide dans le panier supérieur, puis sous l'eau. Après avoir retrancher 1 o/o de fécule on obtient un résultat suffisamment exact. Si les pommes de terre ne sont que partiellement gelées on choisit pour la détermination les tubercules non gelés. Pour les fabricants d'amidon il est important de savoir que les nombres trouvés pour la fécule n'expriment que la « valeur fécule » des pommes,

c'est-à-dire l'ensemble de différentes matières dont les principales sont la fécule et le sucre; or, dans la fabrication de l'amidon le sucre est perdu. SAARE a trouvé qu'en moyenne la « valeur fécule » du sucre est de 1,5, nombre que le fabricant d'amidon retranche du résultat brut donnant la « valeur fécule » totale.

[*Féculomètre de* F. DUPONT. — Il se compose d'une balance ROBERVAL de la force de 5 kgr. et d'une carafe jaugée en verre analogue à une carafe à eau frappée, de deux litres de capacité environ (fig. 204).

On détermine une fois pour toutes le poids de la carafe pleine d'eau jusqu'au trait de jauge, à 15° C. de température ; soit 4 kgr. ce poids. La



Fig. 201. — Balance de Schwartze.

carafe étant dévissée, on y introduit 1 kgr. de pommes de terre, préalablement pesées, on la visse ensuite, en ayant soin de faire coïncider, les points de repère pour que le volume soit constant, et finalement on la remplit d'eau jusqu'au trait de jauge. On la pèse de nouveau ; si la nouvelle pesée donne 4 k. 100 l'augmentation de poids est de 100 gr.

Le poids d'eau déplacé par 1 kgr. de tubercules est donc de (4 kgr. + 1 kgr) — 4 kgr. 100 = 0 kgr. 900. Le poids de 1 litre d'eau à 15° C. étant de 998 gr. 081, le volume occupé par les 0 kgr. 900 d'eau est donc de $\frac{900 \times 1000}{998.081}$ = 901 cc. 730. Or, d'après la formule P = VD, on a pour la densité des pommes de terre soumises à l'expérience

$D = \frac{P}{V} = \frac{1000}{901.730} = 1.109$ ou, par abréviation, 10°9. Si le poids de la carafe contenant de l'eau et 1 kgr. de pommes de terre avait été de 4 kgr. 101, c'est-à-dire s'il avait fallu ajouter 101 gr. au lieu de 100, le poids d'eau déplacé par ce kgr. de tubercules aurait été de 899 gr. et la densité serait de 1.110 ou 11°0 après corrections et calculs.

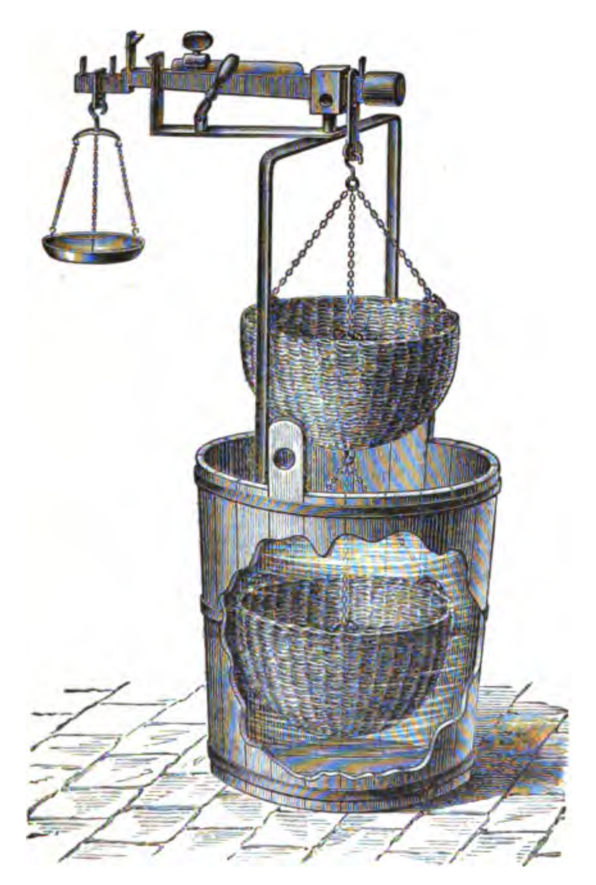


Fig. 202. — Balance de Reimann.

Comme on le voit par ces deux exemples, l'augmentation de 1 gr. dans le poids de la carafe pleine d'eau et de tubercules représente pour ceux-ci une augmentation de densité de 1/10 de degré, ce qui prouve que la méthode a une assez grande précision, puisqu'il est facile d'avoir une balance Roberval de 5 kgr. sensible à 1 gr.

M. F. Dupont a adopté la table de Heidepriem en lui faisant subir quelques légères modifications d'après les résultats des expériences auxquelles il s'est livré.

TABLE V

Table Heidepriem-Dupont indiquant la densité des pommes de terre et leur richesse en fécule.

Poids ajoutés à la tare	Densité	Fécule 0/0	Poids ajoutés à la tare	Densité	Fécule 0/0	Poids ajoutés à la tare	Densité	Fécule 0/0
gr.	degrés		gr.	degrés		gr.	degrés	
65	1,06,7	8,8	90	1,09,6	14,8	115	1,12,7	21,3
66	6.8	9,0	91	9,7	15,0	116	12,9	21,7
67	6,9	9,2	92	9,8	15,2	117	13,0	22,0
68	7.0	9,4	93	9,9	15,4	118	13,1	22,2
69	7,2	9,8	94	10,1	15,7	119	13,2	22.4
70	7,3	10,0	95	10,2	16,1	120	13,4	22,8
71	7,4	10,2	96	10,4	16,5	121	13,5	23,0
72	7,5	10,4	97	10,5	16,7	122	13,6	23,2
73	7,6	10,6	98	10,6	16,9	123	13,8	23,6
74	7,7	10,8	99	10,7	17,1	124	13,9	23,8
75	7,9	11,2	100	10.8	17,3	125	14,0	24,1
76	8,0	11,5	101	10,9	17,6	126	14,2	24,6
77	8,1	11,7	102	11,1	17,8	127	14,3	24,8
78	8,2	11,9	103	11,2	18,2	128	14,4	25,0
79	8,3	12,1	104	11.4	18,6	129	14,6	25,4
80	8,4	12,3	105	11.5	18,8	130	14,7	25,6
81	8,6	12.7	106	11,6	19.0	131	14,8	25,8
82	8,7	12.9	107	11,7	19.2	132	14,9	26,2
83	8,8	13,1	108	11,9	19,6	133	15,1	26,4
84	8,9	13,3	109	12,0	19,9	134	15,2	26,6
85	9.0	13,6	110	12,1	20,1	135	15,3	26,8
86	9,1	18,8	111	12,2	20,3	136	15,5	27.2
87	9,2	14,0	112	12.4	20,7	137	15,6	27,4
88	9,3	14,2	113	12,5	20,9	138	15,8	27,8
89	9,5	14,6	114	12.6	21,1	139	15.9	28,0
						140	16,0	28,3

Féculo-picnomètre de L. Pellet *et* P. Métillon (fig. 205). — Cet appareil nécessite une préparation spéciale de la pomme de terre qu'on divise en une pulpe excessivement fine au moyen de la presse « Sans-Pareille » munie d'une taille spéciale pour le dosage de la fécule (Voir page 267 la description de la presse Sans-Pareille de sucrerie).

La pulpe ainsi obtenue est placée dans le féculo-picnomètre *dans lequel on sépare la pulpe de l'amidon* pour doser ce dernier par la méthode picnométrique.

L'appareil se compose à sa partie supérieure d'un dôme en verre muni d'un col ajusté pour recevoir un bouchon rodé *a*.

La partie B est une allonge qui porte à la partie supérieure une monture métallique E qui vient se visser sur une monture correspondante fixée sur la partie A.

Ces deux montures sont faites de façon à pouvoir recevoir un tamis circulaire T formé d'une toile métallique bordée sur son pourtour.

Deux rondelles de caoutchouc assurent un joint parfait.

L'allonge B se termine par une partie rodée qui peut s'engager dans le col du picnomètre G.

Elle porte également un siphon à robinet C avec grande branche mobile D.

Le picnomètre G peut recevoir un bouchon muni d'un trait d'affleurement H.

Pour effectuer un dosage on place la toile métallique servant de tamis dans la monture métallique du dôme A après avoir placé dans le fond de cette garniture une rondelle de caoutchouc, on remet ensuite la seconde rondelle servant à faire le joint et l'on visse l'allonge sur la



Fig. 203. — Balance de Parow.

partie A en serrant modérément mais suffisamment pour obtenir un joint parfait.

On place le bouchon sur le dôme et, tenant l'appareil renversé, on le remplit d'eau par le col de l'allonge. Dans ces conditions l'eau ne remplit que toute la partie B. Après avoir rempli également le picnomètre G d'eau, on le place sur le col de l'allonge puis on remet l'appareil en position verticale normale (sur un support formé d'un anneau coupé qui le maintient en dessous de la garniture métallique). On débouche alors le dôme et on introduit les 10 gr. de pulpe de pomme de terre obtenus à la presse « Sans Pareille » en rinçant la capsule avec une pissette à eau. Le volume d'eau total à ajouter doit être tel que le dôme soit rempli à moitié.

On introduit ensuite dans le dôme des billes de maillechort (environ 100) et l'on bouche.

Prenant alors l'appareil de façon à maintenir dans la main gauche le picnomètre et dans la main droite l'allonge et le dôme, en plaçant l'index sur le bouchon, on agite de manière à donner des mouvements dans le sens horizontal pour que les billes de maillechort viennent frotter le tamis et le dégager des grains de fécule qui peuvent y adhérer. Il est bon pendant cette agitation de donner à l'appareil des positions inclinées de façon à forcer la descente de la fécule qui tendrait à se fixer sur les parois de l'allonge.

Dès les premiers moments de l'agitation la fécule se sépare de la pulpe et passe au travers du tamis pour se rendre dans le picnomètre. On agite pendant dix minutes en faisant varier comme on l'a dit les positions de

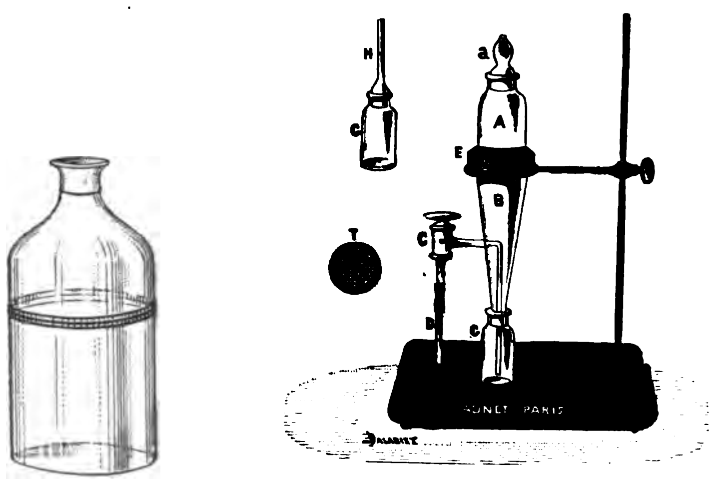


Fig. 204. — Féculomètre de F. Dupont. Fig. 205. — Féculo-picnomètre de L. Pellet et P. Métillon.

l'appareil. On replace alors l'appareil verticalement sur son support et on le laisse en repos un quart d'heure environ. Pendant ce temps la fécule finit de se déposer dans le picnomètre en une couche très adhérente. On ajoute à ce moment le tube mobile D formant la grande branche du siphon sur le robinet et on décante toute l'eau contenue dans l'appareil en réglant la vitesse d'écoulement au moyen du robinet; on a eu soin d'enlever préalablement le bouchon du dôme.

Lorsque l'eau est décantée, on dévisse le dôme, on enlève le tamis et on rince avec une pissette les parois de l'allonge pour faire tomber la fécule qui peut y adhérer. Le volume de l'eau nécessaire pour le rinçage de l'allonge ne doit pas dépasser le volume de l'eau décantée dans le picnomètre. On achève de remplir le picnomètre avec de l'eau en affleurant au volume voulu avec le bouchon. On procède alors à la détermination de la fécule comme il va être dit ci-dessous.

Supposons que l'on ait introduit 10 gr. de pulpe de pommes de terre dans le dôme de l'appareil, soit x le poids de la fécule cherché contenue dans 100 gr. de pommes de terre, P le poids du picnomètre rempli d'eau, P' celui du picnomètre contenant la fécule et complété avec de l'eau, et D (= 1,54) la densité de la fécule.

On a :

$$x = \frac{(P' - P) D \times 10}{D - 1}$$

d'où

$$x = (P' - P)\ 28{,}52.$$

Cet appareil permet de doser la fécule dans la pomme de terre d'une façon rapide et exacte et sous une forme qui ne modifie pas la nature physique ou chimique de l'amidon.

Féculomètre de Aimé Girard *et* Fleurent (fig. 206). — Cet appareil comprend un seau en fer-blanc de cinq litres de capacité dans lequel plonge un panier en toile métallique mobile. L'appréciation de la densité des pommes de terre a lieu en plaçant ces dernières dans le panier métallique, introduisant le tout dans le récipient plein d'eau et mesurant la quantité d'eau déplacée dans une fiole graduée qui reçoit le trop plein de l'eau.

La table VI donne la richesse centésimale en fécule anhydre].

TABLE VI

Quantité de fécule pour 100 correspondant à la quantité d'eau écoulée dans le ballon

Quantité d'eau écoulée dans le ballon	Fécule 0/0	Quantité d'eau écoulée dans le ballon	Fécule 0/0	Quantité d'eau écoulée dans le ballon	Fécule 0/0	Quantité d'eau écoulée dans le ballon	Fécule 0/0
875	27,20	890	23,10	905	19,00	920	15,10
876	27	891	22,90	906	18,80	921	14,90
877	26,70	892	22,70	907	18,60	922	14,70
878	26,50	893	22,30	908	18,40	923	14,50
879	26,10	894	21,90	909	18,20	924	14,30
880	25,90	895	21,70	910	17,70	925	14,00
881	25,50	896	21,50	911	17,50	926	13,70
882	25,20	897	21,20	912	17,30	927	13,50
883	24,90	898	20,90	913	17,10	928	13,30
884	24,70	899	20,70	914	16,90	929	13,10
885	24,50	900	20,50	915	16,60	930	13,00
886	24,20	901	20,10	916	16,20	931	12,80
887	23,90	902	19,90	917	16,00	932	12,60
888	23,70	903	19,70	918	15,80	933	12,40
889	23,40	904	19,40	919	15,50	934	12,20
						935	12,00

Dosage de la fécule par voie chimique. — Cette méthode n est pas employée dans les fabriques ordinaires de fécule, mais elle l'est fréquemment dans celles qui transforment la fécule obtenue en glucose, dex-

trine, etc. Le dosage consiste en une transformation de la fécule en sucre et dans la détermination de ce dernier à l'aide de la liqueur de Fehling dont la préparation a été décrite au chapitre « Sucre de betterave », page 251.

Transformation de l'amidon en sucre. — Cette transformation ou hydrolyse de la fécule peut être effectuée de deux façons différentes : par l'action des acides minéraux ou par diverses actions diastasiques. Le sucre ainsi formé est déterminé soit par réduction avec la liqueur de Fehling, soit par fermentation avec la levure. Cependant ces méthodes ne donnent pas des résultats à l'abri de toute critique, car d'autres subs-

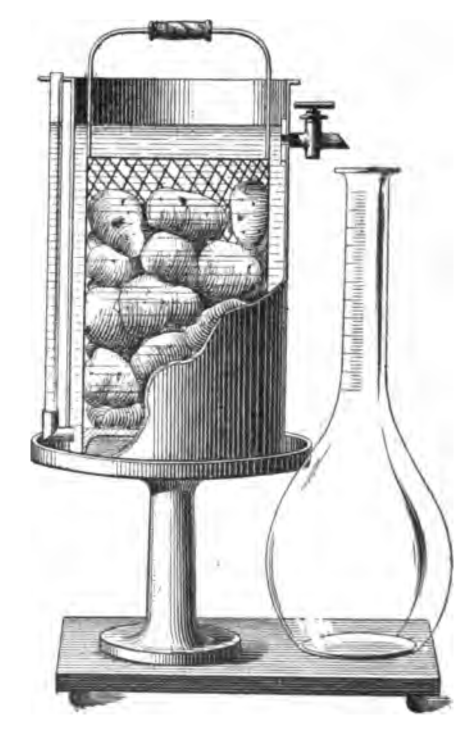


Fig. 206. — Féculomètre de Aimé Girard et Fleurent.

tances, comme les pentosanes, sont dosées comme sucre de sorte que les résultats trouvés sont trop élevés. Lindner a tenu compte de cette circonstance en retranchant de la fécule trouvée les pentosanes dosés séparément.

La plus ancienne méthode de dosage de la « valeur fécule » consiste dans l'action directe de l'acide chlorhydrique sur la matière étudiée. Dans cette méthode, outre la fécule, il y a d'autres substances transformées en produits réducteurs, de sorte que les résultats sont absolument inutilisables. Par l'emploi des hautes pressions on est arrivé dans certains cas à séparer ces matières par filtration de la fécule solubilisée et on a pu

obtenir ainsi des résultats suffisamment exacts en pratique. REINKE[1] a indiqué la méthode suivante : 3 gr. de substance séchée à l'air et finement pulvérisée sont délayés dans le vase métallique de l'appareil SOXHLET avec 25 cm³ d'acide lactique à 1 o/o et 30 cm³ d'eau (d'après WILEY, il est préférable d'employer 50 cm³ d'eau avec 0 gr. 5 d'acide salicylique), on couvre les vases et on chauffe 2 heures 1/2 dans l'autoclave à 3,5 atmosphères. Après refroidissement on étend à 250 cm³ et on filtre. On prend 200 cm³ du liquide filtré et 15 cm³ d'acide chlorhydrique à 25 o/o (densité 1,125) qu'on introduit dans une fiole d'ERLENMEYER munie d'un long tube de verre de 0 m. 50 à 1 mètre, et on chauffe au bain-marie bouillant pendant 2 heures 1/2 ; après refroidissement on ajoute de la lessive de soude pour arriver presque à la neutralité et on étend à 250, 300 ou 500 cm³ suivant la richesse en fécule de la matière employée. Dans 25 cm³ de cette solution on dose le dextrose d'après les tables d'ALLIHN (voir à glucose).



Fig. 207. — Autoclave de Soxhlet.

En multipliant le poids de dextrose trouvé dans 25 cm³ :

[1] MÆRCKER-DELBRÜCK, *Spiritusfabrikation*, 8e édition, 1903.

par 375 dans le cas de la dilution à 250 cm³,
» 450 — — 300 —
» 750 — — 500 —

on obtient la teneur centésimale en fécule de la matière.

Exemple : on a trouvé Cu = 0,3389 gr. ≡ 0,17805 gr. dextrose, d'où $0{,}17805 \times 10 \times \frac{250}{200} \times \frac{100}{3}$ d'où $\times \frac{9}{10} = 0{,}17805 \times 375 = 66{,}8$ o/o de fécule, ou encore :

Cu trouvé = 0,2681 gr. = 0,1390 gr. dextrose d'où

$0{,}139 \times 12 \times \frac{250}{200} \times \frac{100}{3} \times \frac{9}{10} = 0{,}1390 \times 450 = 62{,}55$ o/o de fécule.

Au sujet de cette méthode, il faut encore faire les remarques suivantes : l'addition d'acide lactique est nécessaire car le dextrose se décompose dans les solutions neutres avec coloration brune même lorsqu'il n'est exposé que peu de temps à une certaine pression ; par contre, dans les solutions faiblement acides il ne se produit aucune décomposition, même à 4 atmosphères et la solution reste incolore. Il est nécessaire de couvrir les vases dans l'autoclave de Soxhlet car pendant le refroidissement le contenu de ces vases est porté à une vive ébullition. Il faut employer des capsules et des vases métalliques car les vases de verre éclatent facilement dans l'autoclave et sont attaqués.

L'autoclave de Soxhlet est représentée par la figure 207. Lorsqu'on n'a pas cette autoclave à sa disposition on peut aussi se servir des flacons à pression de Lindner (voir leur description au chapitre « Bière »).

Lors de la neutralisation il faut veiller à ce que le liquide ne devienne pas alcalin car les alcalis ont une action sur le dextrose.

Liebermann[1] emploie la méthode directe d'inversion. Cette méthode donne des résultats concordant suffisamment avec ceux de la méthode de Reinke et à cause de son exécution facile elle peut très bien être employée dans les petits laboratoires ou par les praticiens familiarisés avec les travaux chimiques. D'après Mærcker et Morgens, il faut opérer dans les conditions suivantes : on invertit 3 gr. de fécule ou 10 gr. de la substance amylacée finement broyée avec 200 cm³ d'eau et 15 cm³ d'acide chlorhydrique de densité 1,125 ; l'opération dure 2 heures 1/2 au bain-marie et est effectuée dans une fiole d'Erlenmeyer munie d'un tube de verre ; après refroidissement on ajoute de la soude pour arriver presque à neutralité et on étend à 500 ou à 1.000 cm³. Dans 25 cm³ du filtrat on dose le dextrose d'après Allihn et en multipliant par 0,9 on a la teneur en fécule correspondante. D'après A. Rossing[2] on obtient des résultats plus exacts en opérant de la façon suivante : on transforme en empois 2 gr. de fécule avec 100 cm³ d'eau et on chauffe deux heures au bain-marie bouillant avec

1 Saare, *Fabrikation der Kartoffelstærke.*
2 *Zeitschr. f. öffentl. Chemie*, 1904, page 61.

15 cm³ d'acide chlorhydrique fumant (densité 1,19) en se servant d'un réfrigérant à reflux ; après refroidissement le liquide est neutralisé presque complètement; étendu à 250 cm³ et filtré si c'est nécessaire, 25 cm³ de ce liquide (soit 0 gr. 2) servent à doser le dextrose. On converti en fécule le nombre trouvé pour le dextrose en le multipliant par 0,93.

Procédé diastasique de Mærcker[1]. — On pèse 3 gr. de substance séchée à l'air et on les porte à l'ébullition pendant 1/2 heure avec 100 cm³ d'eau (effectuer auparavant un dégraissage à l'éther pour les substances riches en matières grasses) ; on refroidit à 65° C. et on ajoute 10 cm³ d'extrait de malt normal (agiter 100 gr. de malt pendant deux heures avec 1 litre d'eau et filtrer de façon à obtenir un liquide clair), on maintient pendant deux heures à 65° C., on porte de nouveau pendant 1/2 heure à l'ébullition, on refroidit à 65° C., on ajoute encore 10 cm³ d'extrait de malt et on maintient pendant 1/2 heure à 65°, on fait bouillir, on refroidit et on étend à 250 cm³. On filtre, on prélève 200 cm³ que l'on invertit par la méthode habituelle avec 15 cm³ d'acide chorhydrique de densité 1,125, on neutralise, on étend à 300 cm³ et on emploie 25 cm³ du liquide pour doser le sucre.

En outre, on dilue 50 cm³ d'extrait de malt avec de l'eau et 15 cm³ d'acide chlorhydrique à 200 cm³ qu'on traite exactement comme la solution d'amidon ; finalement on étend à 250 cm³ et on dose le dextrose dans 25 cm³. Le calcul s'effectue comme suit : 25 cm³ de la solution d'amidon ont donné 0 gr. 2969 de cuivre correspondant à 0 gr. 1549 de dextrose ; 25 cm³ de la solution diluée d'extrait de malt ont donné 0 gr. 1545 de cuivre correspondant à 0 gr. 0789 de dextrose. 50 cm³ d'extrait de malt donneraient donc 0 gr. 789 de dextrose, et les 20 cm³ d'extrait de malt employés correspondent à 0 gr. 3156 de dextrose.

Dans 300 cm³ de solution d'amidon il y avait :

$$\frac{0,1549 \times 12 \times 250}{200} = 2 \text{ gr. } 3235 \text{ de dextrose,}$$

on a donc :

Matières premières, extrait de malt. . .	2 gr. 3235	dextrose
Extrait de malt	0 gr. 3156	—
Dextrose provenant de la matière première.	2 gr. 0079	

la matière première contient donc :

$$2,0079 \times 0,9 \times \frac{100}{3} = 60,24 \text{ o/o de fécule.}$$

Combinaison des procédés de Reinke *et de* Mærcker (*d'après* C. Lindner[2]). — On traite soigneusement 3 gr. de substance finement broyée par 50 cm³ d'eau au bain-marie bouillant ; on refroidit à 70° C., on ajoute 20 cm³ d'extrait de malt (20 gr. de grains de malt touraillé clair, agités

[1] Mærcker, Delbrück, *Spiritusfabrikation*, 8e édition, page 138.

[2] *Zeitschr. f. angew. Chemie*, 1898, page 276 ; Mærcker-Delbrück, *Spiritusfabrikation*, 8e édition, page 139.

pendant deux heures avec 200 cm^3 d'eau et filtrés de façon à obtenir un liquide clair) et on laisse digérer pendant 20 minutes à 70° C. ; on ajoute alors 5 cm^3 d'une solution d'acide tartrique à 1 o/o et on chauffe pendant 1/2 heure dans l'autoclave à 3 atmosphères, on refroidit à 70° et on laisse digérer avec 10 cm^3 d'extrait de malt jusqu'à disparition de la réaction de l'iode et des particules de fécule dans le liquide, on étend à 250 cm^3, on invertit 200 cm^3 et on continue comme dans le procédé MÆRCKER.

Détermination de la fécule par fermentation[1]. — Cette méthode a été d'abord employée pour le sucre par PASTEUR, DELBRÜCK et JODLBAUER, puis MUNSCHE et DELBRÜCK l'on appliquée à la fécule. Pour la fécule pure, cette méthode donne de très bons résultats, pour les substances amylacées elle n'a pas encore été essayée suffisamment jusqu'à présent, mais on peut s'attendre à ce qu'elle soit bientôt mise au point. On solubilise une certaine quantité de fécule (8 gr.) en chauffant progressivement avec 25 cm^3 d'extrait de malt (1 partie de malt séché à l'air, traitée pendant deux heures avec 10 parties d'eau).

Aussitôt qu'on a obtenu une dissolution complète, on maintient la température entre 61° et 64° C., après avoir ajouté 75 cm^3 du même extrait de malt, jusqu'à saccharification complète. On laisse la température s'élever jusqu'à 65° C. et on maintient cette température pendant 1/2 heure à 3/4 d'heure pour détruire les organismes provenant de l'extrait de malt. Après refroidissement on ajoute 3 cm^3 de solution nutritive minérale d'HAJDUCK (50 gr. de phosphate acide de potassium et 17 gr. de sulfate de magnésium dans un litre d'eau) et 0 gr. 4 d'asparagine comme substance nutritive azotée, par 100 cc. de liquide.

On emploie une levure pure, vigoureuse, exempte de chizomycètes et en quantité égale à la moitié environ du poids d'amidon employé ; on effectue la fermentation à 34° C. et celle-ci doit être terminée au bout de 60 heures. Le flacon à fermentation est muni d'un laveur à acide sulfurique pour absorber la vapeur d'eau dégagée en même temps que l'acide carbonique. On détermine alors la perte d'acide carbonique au bout de 60 heures en pesant le flacon après l'avoir chauffé pour chasser l'acide carbonique dissous et avoir fait passer lentement un courant d'air sec.

Dans une expérience analogue on mélange 100 cm^3 d'extrait de malt avec la même quantité de levure et on retranche l'acide carbonique ainsi obtenu de l'acide carbonique trouvé précédemment. D'après MUNSCHE, 100 gr. de fécule sèche et pure donnent par fermentation, en moyenne 51 gr. 29 d'acide carbonique. On peut encore obtenir le résultat cherché d'après la quantité d'alcool formé dans la fermentation en se basant sur les données de MUNSCHE d'après lesquelles 100 gr. de fécule pure et sèche donnent 53 gr. 43 d'alcool.

Mais dans ce cas comme de petites quantités d'alcool sont entraînées avec la vapeur d'eau dans le laveur à acide sulfurique, il faut avant la distillation ajouter l'acide sulfurique au résidu de la fermentation.

[1] MÆRCKER-DELBRÜCK, 8e édition, page 139.

Procédé de BAUMERT *et* BODE [1]. — Ce procédé repose sur ce que d'après MAYRHOFER la fécule est facilement soluble dans la lessive aqueuse de potasse tandis qu'elle est insoluble dans la potasse alcoolique et précipitable quantitativement. 3 gr. de substance (par exemple des pommes de terre) séchée à l'air et finement broyée sont délayés avec environ 40 cm³ d'eau froide dans une capsule en porcelaine et abandonnés 1 heure au repos ; on sépare alors le liquide aussi complètement que possible du dépôt pour éliminer le sucre en le faisant passer sur un petit filtre d'amiante que l'on joint ensuite au résidu dans la capsule en porcelaine ; on ajoute 50 cm³ d'eau et on chauffe le vase couvert pendant 3 heures 1/2 dans l'autoclave de SOXHLET en ne dépassant pas 3 atmosphères. D'après H. WITTE [2] on emploie dans le cas de la fécule de pomme de terre 2 gr. de substance et on maintient 2 heures à 3,5 atmosphères ; pour les amidons de maïs ou de riz on en emploie la même quantité mais on opère à 4,5 atmosphères et pour l'amidon de froment on emploie toujours 2 gr. de matière mais l'on opère à 4 atmosphères ; enfin dans le cas de la farine de froment, il suffit d'un gramme de substance et d'une durée de 2 heures dans l'autoclave à 4 atmosphères. Le contenu de la capsule est alors repris par 150 à 200 cm³ d'eau bouillante et transvasé dans une fiole de 250 cm³ ; on porte 10 minutes à l'ébullition pour dissoudre complètement l'amidon, après refroidissement à 15° on complète à 250 cm³ et on filtre sur un filtre à plis. On prélève 100 ou 200 cm³ du liquide filtré auxquels on ajoute 10 ou 20 cm³ de soude (100 gr. NaOH par litre) ; à 25 cm³ de la solution claire on ajoute 100 cm³ d'alcool à 94-96 o/o, on agite et pendant l'agitation on ajoute 1 gr. d'amiante en flocons très fins. On continu à agiter jusqu'à ce que le précipité se rassemble rapidement au fond en laissant un liquide clair ; si ce résultat n'est pas obtenu au bout d'une minute on ajoute encore un peu d'amiante. Le liquide est alors filtré sur un tube filtre à aspiration de SOXHLET, le résidu est délayé avec de l'alcool à 80 o/o sans le comprimer avec l'agitateur et jeté sur le filtre dans un état aussi poreux que possible et en s'arrangeant pour qu'il y ait toujours du liquide dans le tube.

Les dernières parcelles de précipité sont dissoutes dans de l'acide chlorhydrique, on les reprécipite par l'alcool et on les jette sur le filtre. On lave avec de l'alcool à 80 o/o puis avec de l'alcool absolu et de l'éther et on sèche dans un bain d'air en faisant passer de l'air à 120-130° jusqu'à poids constant et on pèse. On brûle alors l'amidon dans un courant d'air ou d'oxygène en chauffant modérément et l'on pèse de nouveau. La perte de poids correspond à l'amidon. BEHREND et WOLF, qui ont trouvé cette méthode très exacte, recommandent pour la filtration des tubes larges, notamment des tubes de 20 à 22 mm. de diamètre intérieur et conseillent de chauffer le tube dans un courant d'oxygène.

[1] MÆRCKER-DELBRÜCK, *Spiritusfabrikation.* 8ᵉ édition, page 135 ; *Zeitschr. f. angew. Chemie*, 1900, pages 1074 et 1111.
[2] *Zeitschr. f. Unters. v. Nahr. u. Genussm.*, 1904, II.

*Procédé d'*Albert Kaiser [1]. — Ce procédé repose sur la précipitation complète de l'amidon, tranformé en empois, par l'iode en présence d'acétate de soude. A 50 cm³ d'une solution d'amidon à 1 o/o obtenue par transformation en empois et refroidissement on ajoute 10 gr. d'acétate de soude, on chauffe à 50° C et on précipite en agitant par 25 cm³ de solution d'iode (5 gr. d'iode et 10 gr. d'iodure de potassium par litre) en léger excès. Le précipité est rassemblé sur un filtre taré et lavé avec une solution d'acétate de soude à 3 o/o ; on fait tomber ensuite le précipité dans une capsule de porcelaine avec de l'alcool, on ajoute environ 5 cm³ de potasse alcoolique à 5 o/o et on chauffe doucement de façon à avoir de l'amidon amorphe. On acidifie alors suffisamment avec de l'acide acétique alcoolique, on laisse reposer quelques temps et on jette le précipité sur le filtre taré, on lave 8 fois avec de l'alcool chaud, puis avec de l'alcool absolu et de l'éther et on sèche pendant 4 heures à 120° C. L'amidon doit se dissoudre dans l'eau en donnant un liquide presque clair ; s'il y avait un résidu on devrait le retrancher après dessiccation. Comme l'amidon est très hygroscopique, on doit le peser en vases clos.

Procédé Lindet [2]. — Dans ce procédé, de même que dans le procédé Baumert et Bode on détermine la matière amylacée au lieu de déterminer la « valeur amidon » comme dans les autres procédés. Les grains d'amidon sont entourés d'un réseau solide de matières azotées ; pour le dissoudre Lindet fait agir sur les grains moulus une solution chlorhydrique de pepsine, dans ces conditions l'amidon est débarrassé du gluten et peut être séparée mécaniquement des autres parties. On traite environ 10 gr. d'amidon dans une fiole d'Erlenmeyer par une solution contenant 2 o/o de pepsine et 1,5 o/o d'acide chlorhydrique à 40-50° C., pendant 12 à 24 heures en agitant de temps en temps. Le résidu est alors malaxé sous un courant d'eau dans une poche en soie de bluterie puis bien pétri dans une capsule avec de l'eau jusqu'à ce que l'on n'obtienne plus d'amidon. Par addition d'aldéhyde formique l'amidon se dépose ; on le rassemble sur un filtre garni d'une quantité pesée de ponce calcinée et lavée et on sèche le tout à 50° C., puis à 105° C. Cette méthode permet de doser l'amidon en présence de beaucoup de sucre.

[M. Lindet a modifié dernièrement sa méthode de dosage ; le dépôt d'amidon une fois lavé est saccharifié à l'autoclave avec de l'acide sulfurique et le glucose formé est déterminé par la liqueur de Fehling.

Dosage de la fécule et de l'amidon par action directe de l'acide sulfurique à la pression ordinaire. — On n'a pas toujours sous la main des appareils nécessaires pour procéder au dosage de la fécule ou de l'amidon par saccharification sous pression.

M. H. Pellet a cherché dans quelles conditions on pouvait obtenir cette saccharification au bain-marie bouillant.

[1] Mærcker-Delbrück, *Spiritusfabrikation*, 8e édition. page 136 ; *Chem. ztg* 1902, page 180.
[2] Marcker-Delbrück, *Spiritusfabrikation*, 1903, page 135 ; *Wochenschr. f. Braueri*, 1896, page 1302.

Il a reconnu qu'il suffisait d'une durée de chauffage de trois heures au bain-marie bouillant, avec une liqueur à 8 o/o d'acide sulfurique en poids, soit environ 5 o/o en volume.

Pour éviter la concentration de la liqueur on met le liquide dans un ballon surmonté d'un bouchon et d'un long tube servant de condenseur. On peut y placer n'importe quel appareil de condensation. On met généralement 1 gr de matière à analyser dans 150 cm^3 et après saccharification on complète à 200 cm^3. On a donc la valeur de 5 gr. de matière dans 1.000 cm^3 ce qui se rapproche beaucoup de la concentration de la liqueur type de sucre inverti qui contient 5 gr. de sucre inverti par 1.000 cm^3.

Le bain-marie est très commode et permet de chauffer plusieurs essais à la fois.

Cette méthode est applicable également à l'analyse des grains.

Procédé BAUDRY [1]. — On passe une dizaine de pommes de terre représentant l'échantillon moyen du lot à la râpe spéciale BAUDRY. On mélange la pulpe fine, on en pèse un poids qui correspond au saccharimètre que l'on possède (5 gr. 576 pour le saccharimètre LAURENT ou 3 gr. 321 pour le VIVIEN). On l'introduit dans un ballon de 200 cm^3 avec environ 100 cm^3 d'eau, on ajoute 0 gr. 50 [2] d'acide salicylique, on munit le ballon d'un tube servant à condenser la vapeur d'eau et on chauffe soit au-dessus d'un bec BUNSEN, soit au bain de chlorure de calcium ou mieux au bain de sable. On doit surveiller l'ébullition au début pour éviter un bouillonnement un peu tumultueux. Au bout de 50 minutes retirer le ballon, compléter avec de l'eau presque jusqu'au trait. Laisser refroidir, ajouter 1 cm^3 d'ammoniaque. Compléter à 200 cm^3. Filtrer. Polariser.

Les critiques adressées à ce procédé sont les suivantes :

1° On compte comme amidon les matières polarisantes (saccharose ou autres) contenues dans le jus de la pomme de terre;

2° La pulpe par suite de la durée du chauffage est plus ou moins attaquée en donnant des matières polarisantes.

Méthode BAUDRY *modifiée par* L. PELLET *et* P. METILLON. — 1° Le dosage de la fécule s'effectue sur de la pulpe passée à la presse Sans-Pareille à taille spéciale (voir page 404). Cette façon d'opérer comporte plusieurs avantages.

D'abord la fécule étant complètement mise en liberté le dosage dure juste le temps de solubiliser la fécule, c'est-à-dire vingt minutes au lieu de cinquante. On évite également l'addition de $ZnCl^2$ indiquée par BAUDRY pour aider à la solubilisation des cellules, ce qui amenait des erreurs. Ensuite la pulpe restant en contact peu de temps avec l'acide salicylique, l'attaque est négligeable et les erreurs correspondantes sont évitées ;

2° Dosage de la fécule sur de la pulpe débarrassée de jus.

[1] *Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie et distillerie de France et des colonies*, t. XXIV, n° 12.

[2] Il ne faut pas dépasser cette quantité, sans cela l'acide salicylique peu soluble précipiterait par refroidissement et entraînerait de l'amidon.

Pour éviter la polarisation des matières optiquement actives la pulpe est jetée sur un tout petit entonnoir à courte douille muni d'un petit tampon de laine de verre. On fait le vide à la trompe, en une minute le jus s'est écoulé, on lave avec 20 cm^3 d'eau froide, puis on jette le contenu du filtre dans le ballon.

Cette opération n'allonge pas beaucoup le dosage et permet d'éviter une cause d'erreur qui n'est pas évidemment négligeable.

Ajoutons qu'au point de vue chauffage il faut absolument proscrire le chauffage direct sur un bec et le bain de sable qui, à moins d'une surveillance incessante, causent divers ennuis. Il faut exclusivement employer le bain à chlorure de calcium de façon à avoir 110° environ dans le bain ce qui produit facilement l'ébullition du liquide dans le ballon. Il ne faut pas descendre au-dessous de ce chiffre, car si par exemple, on opère seulement au bain-marie à eau bouillante, la solubilisation s'effectue bien aussi rapidement sans changement du pouvoir rotatoire, mais les liquides obtenus filtrent mal. Ce temps réduit de chauffage donne des résultats constants en ce qui concerne le pouvoir rotatoire. D'ailleurs le pouvoir rotatoire élevé de l'amidon soluble tend à réduire les différences sur le résultat final.

Voici le résumé du mode opératoire.

Sur une dizaine de pommes de terre représentant un échantillon moyen d'un petit lot, on prélève, soit au moyen d'une sonde, soit mieux en découpant des quartiers, environ 100 gr. de pommes de terre représentant l'échantillon moyen des dix pommes de terre ou de plus. On passe toute cette quantité à la presse Sans-Pareille en plusieurs opérations. La pulpe fine est bien mélangée.

On pèse alors dans une capsule :

5 gr. 37	pour le saccharimètre	français.
6 gr. 62	—	international à 20 gr.
8 gr. 65	—	allemand.

On jette ensuite cette pulpe avec un jet de pissette à eau froide sur un petit entonnoir à courte douille muni d'un petit tampon de laine de verre. On filtre sous le vide, on lave avec 20 cm^3 d'eau froide. En quelques minutes l'opération est finie. On fait alors tout passer, pulpe et laine de verre dans un ballon de 200 cm^3 en verre spécial en ajoutant de l'eau pour faire 100 cm^3. On additionne de 0 gr. 50 d'acide salicylique. Le ballon muni d'un long tube de condensation est chauffé vingt minutes au bain de chlorure de calcium maintenu à 110-115°. Au bout de ce temps on retire du bain, on complète presque jusqu'à 200 cm^3, on refroidit, on ajoute 1 cm^3 d'ammoniaque, on complète exactement à 200 cm^3 ; on filtre, on polarise au tube de 200 mm. ; on a la teneur directe en fécule.

Détermination de la teneur en sucre des pommes de terre. — Si les pommes de terre contiennent beaucoup de sucre il est nécessaire de le doser et de le déduire du poids de fécule précédemment trouvé. Pour cela on fait digérer 10 gr. de substance sèche pendant 1 heure avec de l'eau

froide en agitant fréquemment ; on filtre, on lave le résidu à l'eau froide et on évapore le filtrat au bain-marie de façon à réduire sensiblement le volume. On ajoute alors une petite quantité d'acide sulfurique, pour transformer le saccharose en sucre interverti, on fait bouillir et on traite par la liqueur de Fehling. La quantité de fécule correspondant au sucre ainsi déterminé est déduite de la quantité de fécule précédemment dosée.

Saare emploie la méthode suivante pour le dosage du sucre [1] : on râpe 1000 gr. de pomme de terre avec une râpe de cuisine ordinaire, la pâte est placée dans un linge et pressée avec une presse à main ordinaire. Le jus qui s'écoule est filtré.

Du liquide filtré on prélève 200 grammes auxquels on ajoute 1 cm³ d'acide sulfurique normal (= 0 gr. 04 SO^3), on fait bouillir (pour tuer les bactéries) on refroidit et on laisse fermenter à la température du laboratoire avec 2 gr. de levure pure ou de levure pressée. Lorsque la fermentation est terminée, (au bout de 17 à 18 heures) on distille environ 100 gr. du contenu total du flacon à fermentation, on complète à 100 gr. et on dose l'alcool par le picnomètre ou l'alcoomètre.

Si par exemple 200 gr. de jus de pommes de terre ont donné 100 gr. de liquide distillé de densité 0,99463 à 15° C ces 100 gr. contenaient 2 gr. 94 d'alcool (d'après les tables de K. Windisch servant à la détermination de la teneur en alcool des mélanges d'alcool et d'eau, Berlin, J. Springer, 1903) par conséquent 100 gr. de jus ont donné 1 gr. 47 d'alcool.

Théoriquement 100 gr. de dextrose donnent 48 gr. 67 d'alcool (d'après Jodlbauer), 1 gr. d'alcool correspond donc à 2 gr. 055 de dextrose et 1 gr. 47 d'alcool correspond à 3 gr. 02 de dextrose dans 100 gr. de jus. Pour déterminer la teneur en sucre (calculée comme dextrose) des pommes de terre il faut encore connaître la teneur du jus en substance sèche et la teneur des pommes de terre en substance sèche.

Le dosage de la substance sèche du jus de pomme de terre s'effectue en pesant environ 10 gr. de jus et en desséchant à 105° C. jusqu'à poids constant. Si 10 gr. 1105 de jus ont donné 0 gr 5925 de résidu le jus contient 5,86 o/o de substance sèche ou 94,14 o/o d'eau.

Le dosage de la substance sèche des pommes de terre s'effectue de la façon suivante : 1000 gr. de pommes de terre bien lavées puis séchées sont découpées en rondelles, en évitant toute perte et en se servant d'un couteau spécial ; elles sont ensuite séchées aussi rapidement que possible en disposant les rondelles dans une très grande capsule de porcelaine sans trop les tasser et on place la capsule au bain-marie ; au bout de 12 à 20 heures les disques sont suffisamment secs pour qu'on puisse les moudre. On les laisse alors plusieurs heures à l'air et on pèse le résidu. On a ainsi la substance séchée à l'air, le poids de 279 gr. 2 par exemple correspondant à 27,92 o/o. Les disques sont alors moulus rapidement avec un moulin à main et une partie de cette farine (environ 10 gr.) est posée dans un récipient fermé, séchée à l'étuve à 105°C pendant 4 heures et posée à

[1] Saare, *Fabrikation der Kartoffelstærke*, 1897, p. 490.

nouveau après refroidissement dans le dessiccateur. Si par exemple 9 gr. 6070 de substance séchée à l'air ont donné 8 gr. 7770 de résidu alors la substance séchée à l'air contient $\frac{8,7770 \times 100}{9,607} = 91,36$ o/o de substance anhydre et les pommes de terre fraîches contiennent $\frac{27,92 \times 91,36}{100} = 25,51$ o/o de substance sèche absolue. La teneur en eau des pommes de terre s'élève donc à 74,49 o/o.

Céréales. — Pour la fabrication de l'amidon on emploie principalement le blé, le maïs et le riz ; le seigle, l'orge, l'avoine et le sarrasin sont utilisés en moins grande quantité.

a) *Blé.* — Les variétés les meilleures pour la fabrication de l'amidon sont le Triticum vulgare, le T. turgidum et le T. spelta. Suivant les propriétés du grain on distingue trois groupes : 1° les « blés durs » vitreux à grains cornés qui contiennent peu d'amidon mais beaucoup de gluten ; 2° les « blés tendres » à grains mous d'un blanc mat contenant beaucoup d'amidon et peu de gluten ; 3° les « blés demi-durs » intermédiaires entre les deux précédents.

D'après König la composition chimique du blé est la suivante :

	Moyenne	Minimum	Maximum
Eau	13,65	5,33	19,10
Matière azotée	12,35	7,61	21,37
Matière grasse	1,75	1,00	3,57
Matières extractives non azotées	67,91	59,90	73,77
Fibres végétales	2,53	1,24	6,34
Cendres	1,81	0,52	2,68

Les substances azotées ont été étudiées par Ritthausen [1] et comprennent cinq substances : albumine, gluten-caséine, gluten-fibrine, mucédine, gliadine ; les trois dernières protéines constituent le gluten proprement dit. L'albumine seule est soluble dans l'eau. La teneur en gluten (gluten-caséine comprise) varie suivant les variétés entre 7,08 et 18,34 o/o.

Les substances extractives non azotés se composent de 64,09 o/o d'amidon, 1,44 o/o de sucre, 2,38 o/o de gomme et dextrine (König).

b) *Maïs.* — Toutes les variétés de maïs peuvent être employées pour la fabrication.

D'après König la composition chimique du grain de maïs est la suivante :

	Moyenne	Maximum	Minimum
Eau	13,2	22,40	7,40
Substances azotées	9,85	13,90	5,54
Substances grasses	4,62	8,89	1,61
Matières extractives non azotées	68,41	74,92	60,49
Fibres végétales	2,49	8,52	0,76
Cendres	1,52	3,93	0,61

[1] Ritthausen, *Die Eiweisskorper der Getreidearten*, Bonn, Cohen, 1872.

En plus de la légumine et de l'albumine les substances azotées comprennent surtout de la fibrine végétale qui donne au grain de maïs sa nature cornée. Les matières grasses, concentrées surtout dans le germe, sont liquides, de couleur jaune et, d'après König, à côté de la glycérine elles contiennent principalement de l'acide oléique et de l'acide stéarique.

Les substances extractives non azotées se composent, d'après König, de 58,96 o/o d'amidon, de 4,59 o/o de sucre et de 3,23 o/o de dextrine.

c) *Riz*. — D'après E. von Wolff, la composition chimique du riz décortiqué est la suivante :

Eau 14,0 ; cendres 0,3 ; protéine 7,7 ; fibres 2,2 ; matières extractives non azotées 75,4 ; graisse 0,4.

Pour les autres céréales qui ne sont employées que rarement ou exceptionnellement dans la fabrication nous donnerons seulement, d'après Kœnig, leur teneur en eau et leur teneur en amidon (y compris les autres substances extractives non azotées).

	Amidon	Eau
Seigle.	67,81	15,06
Millet (décortiqué) . . .	67,75	10,97
Orge	64,93	13,77
Avoine.	57,78	12,37
Sarrasin (non décortiqué) .	55,81	11,93

La teneur en amidon des céréales normales ou séchées varie beaucoup moins que celle des pommes de terre ; aussi dans la plupart des fabriques on ne procède à aucun essai de la matière première et il est suffisant de la mesurer et de la peser pour obtenir des indications suffisantes permettant de conduire la fabrication et de calculer le rendement. Cependant les matières premières anormales doivent être analysées (grains de blé et grains de riz brisés, etc.) [1].

Dosage de l'amidon à l'état de dextrose. — Le dosage consiste dans la transformation de l'amidon en dextrose après l'avoir solubilisé et dans la détermination du sucre ainsi formé au moyen de la liqueur alcaline de cuivre. La marche à suivre est la même que celle indiqué pour les pommes de terre (page 407 et suivantes). Il est nécessaire de broyer les grains très finement car l'amidon des fragments grossiers n'est pas complètement dissous. Mærcker et Morgen par exemple ont trouvé en moyenne dans leurs recherches 1,9 o/o d'amidon (0,43 à 3,40 o/o) en moins dans les matières grossièrement préparées au moyen des appareils de broyage usuels [2].

[1] Les céréales mouillées par les pluies lors de la moisson ne subissent aucune altération quant à la teneur en amidon du moment qu'il se produit ensuite une prompte dessiccation. Cependant si la germination a commencé il se produit une diminution notable de la teneur en amidon par suite d'une transformation partielle de ce dernier en hydrates de carbone solubles maltrose, dextrose)

[2] Mærcker se sert pour le broyage des substances d'un petit moulin construit sur ses indications, par Dreefs (Halle). Voir aussi Mærcker : *Handbuch fur Spiritus, ndustrie*, Berlin, 1886.

Dosage de l'amidon par séparation. — S'il s'agit, pour des achats, de comparer différentes variétés de blé au point de vue de leur teneur en amidon on peut y arriver par séparation de l'amidon dans les échantillons prélevés. On fait tremper dans l'eau 100 gr. de grains de blé jusqu'à ce qu'ils soient complètement ramollis et au moyen d'un mortier on les réduit en bouillie ; cette dernière est malaxée dans un torchon sous l'eau. L'eau laiteuse obtenue est recueillie et on continue le malaxage jusqu'à ce qu'une nouvelle quantité d'eau employée ne devienne plus laiteuse. Au bout de douze heures l'amidon s'est déposé ; on le sépare par filtration, on fait sécher dans une capsule plate, à l'air ou à une douce chaleur, et l'on pèse. Le poids trouvé donne la teneur centésimale en amidon brut qui est encore mélangé de gluten et d'autres matières étrangères. Le gluten peut être éliminé en ajoutant de l'acide acétique à l'eau avant la dessiccation.

Dosage de l'amidon et du gluten, par séparation de ces deux produits dans la farine de blé. — D'après SAARE[1] 50 gr. de farine sont placés dans une gaze de soie extrêmement fine et on les pétrit sous l'eau ; le gluten est rassemblé, l'amidon l'est également par dépôt et on dessèche ces deux produits.

Voici les résultats de l'analyse de cinq farines de blé :

	I 0/0	II 0/0	III 0/0	IV 0/0	V 0/0
Eau	14,3	13,9	13,8	13,3	12,0
Albumine totale (d'après le dosage de l'azote)	12,7	14,6	12,1	13,8	14,2
Gluten sec	12,4	13,7	11,8	13,2	13,2
Amidon sec	60,0	55,0	61,2	54,6	64,5
On peut obtenir pratiquement :					
Gluten (à 10 0/0 d'eau)	13,8	15,3	13,1	14,7	14,7
Amidon (à 15 0/0 d'eau)	70,6	64,7	72,0	64,2	75,9

Détermination de l'extrait du moût d'après BALLING. — La méthode de détermination de l'extrait du moût, indiquée par BALLING, est d'une exécution facile mais elle ne donne que des résultats approximatifs. Avec 500 cm³ d'eau on fait bouillir jusqu'à transformation complète en empois 50 gr. des grains réduits en farine ; on laisse refroidir jusqu'à 60°C et on ajoute 100 cm³ d'extrait de malt filtré (préparé avec 100 gr. de malt vert ou sec et 1 litre d'eau); afin de transformer l'amidon en sucre on fait digérer le tout pendant 4 à 5 heures au bain-marie à 60°, et après refroidissement on complète à 1 litre. On filtre le liquide puis on détermine le poids spécifique du moût ainsi obtenu à l'aide du saccharomètre

[1] *Jahrbuch des Vereins für Spiritusfabrikation in Deutschland*, 1902.

et on en retranche le degré saccharométrique de l'infusion de malt (voir chapitre « Sucre », page 234). Si l'on veut avoir des résultats encore plus exacts on évapore à sec 100 cm³ du liquide filtré, on dessèche le résidu à 100° et on le pèse. Il est évident que dans ce cas, il faut aussi retrancher du poids obtenu la quantité d'extrait sec représentée par l'extrait de malt, quantité que l'on détermine directement en évaporant une quantité déterminée de cet extrait et en desséchant le résidu à 100°C. Il faut alors calculer à combien d'amidon correspond la substance sèche ainsi trouvée puisque l'amidon a fixé de l'eau pendant la saccharification et a subi, d'après MÆRCKER, la transformation représentée par l'équation suivante :

$$4\,C^{6}H^{10}O^{5} + 24^{2}O = C^{24}H^{44}O^{22}\ \text{(Maltose + Dextrine)}$$

c'est-à-dire que 100 parties d'amidon donnent 105,6 parties de « maltose + dextrine. »

Matières premières accessoires

Dans la fabrication de l'amidon on a besoin de très grandes quantités d'eau. Les différentes méthodes d'extraction exigent aussi l'emploi de quelques substances dont il faut généralement essayer la pureté ; ce sont la soude et la potasse caustique, le carbonate de sodium et l'acide chlorhydrique dont on fera l'essai d'après les indications données dans les chapitres où il est question de ces substances.

Eau. — L'eau ne doit renfermer aucune substance en suspension, elle doit être complètement incolore et exempte de fer. Les eaux qui ne présentent pas ces propriétés doivent être filtrées sur de la laine de laitier, du noir animal ou des graviers. Les eaux colorées en brun de certains sols tourbeux peuvent être décolorées par addition d'un peu d'acide sulfurique ou de permanganate de potassium, mais on peut les employer sans inconvénient pour les premiers lavages de l'amidon sans épuration préalable. Les eaux qui présentent une mauvaise odeur due à l'hydrogène sulfuré doivent en être débarrassées au moyen du permanganate de potassium. Les eaux dures, renfermant du carbonate de calcium doivent être mélangées d'acide chlorhydrique sinon le carbonate de calcium serait précipité pendant la fabrication avec entraînement de matières colorantes et la pureté de l'amidon se trouverait altérée. Voir pour l'analyse de l'eau le chapitre spécial « Eau ».

Produits

Amidon et fécule. — L'amidon ainsi que la fécule du commerce ne sont jamais chimiquement purs et renferment toujours de l'eau en plus ou moins grande quantité ; ils contiennent, suivant la matière première, de petites quantités de gluten ou de fibres végétales, et suivant la méthode de fabrication tantôt du carbonate de sodium tantôt de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique ; l'amidon préparé

par fermentation contient de l'acide lactique ; on a trouvé du sucre dans certains échantillons et enfin tous les amidons contiennent de petites quantités de matières grasses.

L'essai de l'amidon est généralement limité à la détermination de l'eau et des acides. A l'aide du microscope on peut reconnaître la provenance ainsi que les falsifications des différentes sortes d'amidon. Comme les grains d'amidon des différentes plantes varient de forme et de grosseur, il est facile de savoir à quelle espèce on a affaire en mesurant les dimensions des grains au moyen du micromètre ou à l'aide d'une méthode de pesée très précise préconisée par Schœn.

Teneur en eau. — La teneur en eau de l'amidon est très variable ; la fécule verte en contient jusqu'à 50 o/o ; les fécules séchées à l'air en contiennent entre 18 et 25 o/o et les bonnes fécules du commerce ne doivent pas avoir plus de 21 o/o d'eau. Enfin les amidons de céréales contiennent environ 15 o/o d'eau.

Détermination de la teneur en eau par dessiccation.— On pèse 10 gr. d'amidon dans une capsule munie d'un couvercle et on les dessèche d'abord une heure à l'étuve à 50° C. ; on passe en une 1/2 heure à 120° C. et on maintient exactement à cette température pendant 4 heures. Après refroidissement dans l'exsiccateur on pèse de nouveau. La différence des deux pesées donne la perte ou teneur en eau. Si par exemple 9 gr. 6790 d'amidon ont perdu 1 gr. 9400, la teneur en eau est de 20,04 o/o. Dans la pratique, au lieu de cette méthode compliquée, on peut employer quatre procédés qui permettent de déterminer plus facilement et plus rapidement la teneur en eau ; l'un est dû à Scheibler, l'autre à Bloch, le troisième à Saare et le quatrième à Hoffmann.

a) *Méthode de* Scheibler [1]. — Cette méthode, d'une exécution facile, repose sur le principe suivant : L'amidon qui renferme plus de 11,4 o/o d'eau cède facilement cet excès à l'alcool à 90° Tralles (poids spécifique 0,8339) tandis qu'un amidon plus pauvre en eau prend lui-même de l'eau à cet alcool jusqu'à ce qu'il ait atteint une teneur de 11,4 o/o. L'augmentation ou la diminution de la teneur en eau de l'alcool employé est facile à constater d'après son poids spécifique.

D'après Scheibler on verse dans un flacon bouché à l'émeri 100 cm^3 (83 gr. 39) d'alcool à

$$90^\circ \text{ Tralles avec } \frac{83,39}{2} = 41 \text{ gr. } 7$$

d'amidon, on agite fréquemment pendant une heure, on filtre sur un filtre sec et on détermine le poids spécifique de l'alcool écoulé à l'aide de la balance de Mohr ou d'un aéromètre. Scheibler a déterminé par une série d'expériences, les variations de poids spécifique qu'éprouve l'alcool au contact d'amidon à différentes teneurs en eau et il a dressé une table indiquant la teneur en eau de l'amidon qui correspond au poids spécifique de l'alcool.

[1] *Dingl polyt. Journ.*, 192, 504.

TABLE VII

Table de Scheibler pour la détermination de la teneur en eau de l'amidon, d'après le poids spécifique que présente l'alcool à 0,8339 de densité, après que deux parties en poids de ce dernier sont restées en contact avec une partie en poids d'amidon ayant la teneur en eau indiquée dans la table.

Température 15,55°C.

Teneur en eau de l'amidon 0/0	Poids spécifique de l'alcool	Teneur en eau de l'amidon 0/0	Poids spécifique de l'alcool	Teneur en eau de l'amidon 0/0	Poids spécifique de l'alcool
0	0,8226	22	0,8455	44	0,8643
1	0,8234	23	0,8465	45	0,8651
2	0,8243	24	0,8474	46	0,8658
3	0,8253	25	0,8484	47	0,8665
4	0,8262	26	0,8493	48	0,8673
5	0,8271	27	0,8502	49	0,8680
6	0,8281	28	0,8511	50	0,8688
7	0,8291	29	0,8520	51	0,8695
8	0,8300	30	0,8529	52	0,8703
9	0,8311	31	0,8538	53	0,8710
10	0,8323	32	0,8547	54	0,8716
11	0,8335	33	0,8555	55	0,8723
12	0,8346	34	0,8563	56	0,8731
13	0,8358	35	0,8571	57	0,8738
14	0,8370	36	0,8579	58	0,8745
15	0,8382	37	0,8587	59	0,8753
16	0,8394	38	0,8595	60	0,8760
17	0,8405	39	0,8603	61	0,8767
18	0,8416	40	0,8612	62	0,8775
19	0,8426	41	0,8620	63	0,8783
20	0,8436	42	0,8627	64	0,8791
21	0,8446	43	0,8635	65	0,8798

b) *Méthode de* Bloch. — Sous le nom de féculomètre, Bloch[1] a introduit dans la pratique un instrument qui a pour but principal la détermination de la teneur en eau de la fécule de pomme de terre. La méthode est basée sur le fait que la fécule pure (non altérée par la chaleur ou l'action des acides), mise en contact avec un excès d'eau en absorbe une partie en formant un hydrate qui occupe un volume constant. Si on délaye dans l'eau 10 gr. de fécule parfaitement sèche, ils occupent, après qu'on les a laissés se déposer, un volume de 17 cm^3 567, Si maintenant on traite de la même manière une fécule contenant une quantité quelconque d'humidité, le précipité qui se déposera aura un volume plus petit et en rapport avec la proportion d'eau contenue dans la fécule.

Pour mesurer le volume des précipités on se sert de l'instrument construit par Bloch. Cet instrument se compose de deux tubes de verre de diamètres différents et soudés ensemble ; le tube inférieur gradué et fermé

[1] *Dingl. polyt. Journ.*, 213, 172.

par en bas, a 22 cm. de longueur et 16 mm. de diamètre intérieur, le tube supérieur, bouché à l'émeri a une longueur de 18 cm. et un diamètre intérieur de 28 mm. Le tube inférieur est destiné à recevoir la fécule et il indique la teneur réelle en fécule qu'on peut lire sur la graduation ; le tube supérieur sert d'entonnoir. Pour graduer l'instrument on verse dans le tube inférieur 17 cm³ 567 d'eau, on fait une marque au niveau du liquide et on divise en 100 parties l'espace compris entre cette marque et le fond du tube (contrôle de l'instrument) ; chaque division correspond à 1 o/o de fécule sèche, la différence à 100 représente la teneur en eau.

Pour effectuer une expérience, on triture avec de l'eau de façon à obtenir une bouillie bien homogène 10 gr. de fécule et on introduit le mélange dans le féculomètre avec de l'eau, on lave bien le vase où l'on a effectué le mélange, on ajoute cette eau dans l'instrument, on bouche celui-ci et on agite soigneusement. On fait tomber dans le tube inférieur la fécule qui adhère aux parois et on laisse reposer une ou deux heures. Avec de la fécule fine, il se forme un dépôt nettement limité.

D'après les expériences de Bondonneau[1] le féculomètre exact dans la plupart des cas, ne permet pas de reconnaître 2 à 3 o/o d'impuretés. Mais on obtient des résultats tout à faux lorsque la fécule contient de petites quantités de fibres végétales (avec 0,2 o/o de fibres on a trouvé 3,25 o/o de fécule en trop). Lorsque la fécule est avariée, ou contient d'autres substances, elle ne se dépose pas dans le tube ; dans ce cas, le féculomètre ne peut être employé pour le dosage de l'eau, mais il indique avec certitude que la fécule est avariée ou falsifiée. D'après les expériences de Saare[2] les indications du féculomètre de Bloch sont tout à fait incertaines car le principe de l'appareil est faux. Déjà de faibles impuretés (telles que des débris de cellules) suffisent pour modifier complètement le dépôt de la fécule et il est également influencé par le rapport des grains fins et gros. L'instrument donne habituellement 3 à 4 o/o d'eau en trop pour les produits de première qualité.

c) *Méthode de* Saare[3]. — Cette méthode repose sur le fait que le poids spécifique de la fécule sèche est en moyenne de 1,65. On pèse dans une capsule de porcelaine tarée 100 gr. de fécule exactement et on lui ajoute une quantité d'eau distillée à 17°5 C., de façon à former un lait clair. Ce lait est alors versé dans un ballon en verre de 250 cm³ de capacité, la capsule est rincée avec de l'eau que l'on ajoute dans le ballon en évitant toute perte. On remplit alors celui-ci avec de l'eau distillée à 17°5 C., jusqu'au trait du col de façon à ce que le ménisque inférieur coïncide avec le trait. Le ballon est alors pesé, et du poids obtenu on retranche le poids déterminé une fois pour toutes du ballon sec. Le nombre ainsi trouvé permet, à l'aide de la table suivante d'obtenir directement la teneur en eau de la fécule.

[1] *Dingl. polyt. Journ.*, 211, 397 ; 213, 172.
[2] Saare, *Fabrikation der Kartoffelstærke*, page 257.
[3] Saare, *Fabrikation der Kartoffelstærke*, page 509.

La méthode donne le 1/2 0/0 et elle s'est beaucoup répandue dans la pratique ; elle permet de faire une détermination en 30 minutes environ.

TABLE VIII

Détermination de la teneur en eau, d'après le poids spécifique de la fécule

Poids trouvé gr.	Teneur en eau de la fécule 0/0	Poids trouvé gr.	Teneur en eau de la fécule 0/0	Poids trouvé gr.	Teneur en eau de la fécule 0/0
289,40	0	281,10	21	272,85	42
289,00	1	280,75	22	272,45	43
288,60	2	280,35	23	272,05	44
288,20	3	279,95	24	271,65	45
287,80	4	279,55	25	271,25	46
287,40	5	279,15	26	270,90	47
287,05	6	278,75	27	270,50	48
286,65	7	278,35	28	270,10	49
286,25	8	277,95	29	269,70	50
285,85	9	277,60	30	269,30	51
285,45	10	277,20	31	268,90	52
285,05	11	276,80	32	268,50	53
284,65	12	276,40	33	268,10	54
284,25	13	276,00	34	267,75	55
283,90	14	275,60	35	267,35	56
283,50	15	275,20	36	266,95	57
283,10	16	274,80	37	266,55	58
282,70	17	274,40	38	266,15	59
282,30	18	274,05	39	265,75	60
281,90	19	273,65	40		
281,50	20	273,25	41		

*Dosage de l'eau dans l'amidon au moyen de l'appareil d'*HOFFMANN. — La nouvelle méthode d'HOFFMANN est très rapide et d'un emploi très facile[1] ; elle consiste à chasser l'eau de la substance par la chaleur, à condenser cette eau dans un réfrigérant et à la recevoir dans un vase gradué. L'appareil d'HOFFMANN se compose d'une petite chaudière qui reçoit l'amidon étudié ou une autre substance (par exemple des céréales) et de l'essence de térébenthine. Le tout est chauffé et l'eau mise en liberté passe par un tube courbé, dans un réfrigérant puis dans un vase gradué dans lequel elle est mesurée en centimètres cubes. Comme en général on emploie 100 gr. de substance, le chiffre donne directement la teneur centésimale en eau. Si l'on emploie 50 gr. seulement, le chiffre obtenu sera doublé. Pour les céréales, le houblon, le malt et l'amidon, il faut observer des règles spéciales pour l'emploi de la méthode. Pour la fécule, la méthode est la suivante :

On chauffe 50 gr. de fécule avec 400 gr. d'essence de térébenthine addi-

[1] *Wochenschrift für Brauerei*, 1903, n° 31.

tionnée de 10 cm³ de toluène pendant 5 minutes à 50° C. ; puis on chauffe en 5 minutes à 140° C. et on maintient cette température, puis on élève la température en 4 à 5 minutes à 155° C. On enlève alors le bec, on laisse refroidir à 140° C. et on lit la quantité d'eau écoulée dans le vase gradué. On ajoute à cette quantité le nombre constant 0 cm³ 2 pour tenir compte de l'eau dissoute dans l'essence de térébenthine qui a passé. En multipliant par 2 on obtient la teneur centésimale en eau de la fécule.

Exemple : Après refroidissement à 140° C. on lit 9 cm³ 8 d'eau, on ajoute 0 cm³ 2 et on multiplie le total par 2 pour obtenir la teneur centésimale en eau de la fécule, soit 20 0/0.

[*Dosage de l'eau par la méthode de* H. Pellet. — L'auteur a indiqué que pour le dosage de l'eau dans la fécule il était indispensable ainsi que cela a été également reconnu par quelques chimistes, de commencer la dessiccation à une température ne dépassant pas 60° et ce, pendant au moins une heure.

Lorsque la plus grande proportion de l'eau est éliminée alors il est facile de transporter la capsule dans une étuve chauffée à 103-105° pour achever la dessiccation jusqu'à poids constant.

On peut opérer avec la même étuve en modifiant la température.

Pour la dessiccation M H. Pellet recommande l'emploi des capsules de nickel à grande surface environ 75 à 85 mm. de diamètre soit à fond plat soit avec coquille comme celles déjà signalées pour le dosage de la matière sèche dans les divers produits de sucrerie, en utilisant la capsule spéciale de MM. H. et L. Pellet.

Des essais comparatifs ont démontré que cette méthode donnait le maximum d'eau dans le minimum de temps.

Si l'on chauffe trop rapidement et si l'on met la fécule sous une épaisseur trop grande, on peut avoir 1 et 2 0/0 d'eau en moins].

Détermination des acides gras dans l'amidon. — On se sert pour ce dosage d'une solution de tournesol sensible préparé de la façon suivante (d'après Reinke [1]) : le tournesol du commerce est épuisé par ébullition et on décante la solution pour séparer le résidu, on ajoute de l'hydrate de baryte jusqu'à réaction alcaline et on évapore ; après dessiccation on épuise par l'éther puis deux fois par de l'alcool absolu ou à 96-99 0/0. Le résidu est repris par l'eau, neutralisé avec de l'acide sulfurique, évaporé, traité de nouveau deux fois par l'éther et l'alcool, repris par l'eau, filtré et évaporé à sec. En dissolvant 10 gr. de résidu dans 400 cm³ d'eau bouillie ajoutant 90 cm³ d'alcool, et une trace de lessive de soude, on obtient une teinture de tournesol qui se conserve. Pour déterminer la réaction de l'amidon on étend cette solution jusqu'à ce que dans un verre à expérience elle présente la couleur du vin de bordeaux. Au moyen d'un tube de verre effilé on dépose 1 à 3 gouttes de cette teinture sur un échantillon d'amidon bien lisse. La coloration produite est bleu pâle ou violet foncé dans le cas des amidons neutres, elle est rouge vineux pour les amidons

[1] Saare, *Fabrikation der kartoffelstærke*, Berlin 1897.

acides et rouge pelure d'oignon dans le cas des amidons à réaction très acide.

Dans la teinturerie l'amidon est essayé en teignant une pièce de coton en rouge congo pas trop foncé et en l'apprêtant avec l'empois fourni par l'amidon. La nuance ne doit pas changer. D'après SAARE la détermination de l'acidité s'effectue de la façon suivante : on délaye 25 gr. d'amidon avec 25 à 30 cm³ d'eau distillée et on titre avec de la soude décinormale en agitant vivement. Pour déterminer la fin de la réaction on délaie un échantillon type à réaction neutre de façon à former un lait d'amidon de même consistance et on dépose des gouttes des deux essais sur du papier à filtre plusieurs fois replié qui absorbe l'eau ; on dépose alors à l'aide d'un tube un peu de la solution de tournesol neutre sur la goutte d'amidon ; on titre jusqu'à ce que les deux échantillons donnent la même coloration. On fait alors un second titrage en ajoutant en une seule fois la quantité de soude nécessaire. Si par exemple 25 gr. d'amidon ont nécessité 1 cm³ 8, de soude décinormale, 100 gr. en amidon nécessiteront 7 cm³ 2.

Un amidon qui nécessite

moins de	5 cm³	de soude décinormale	est faiblement acide
de 5 à	8 cm³	—	acide.
plus de	8 cm³	—	fortement acide.

L'amidon faiblement acide ne donne pas lieu à réclamation mais il doit être indiqué ; lorsqu'il est acide la coloration rouge vineux laisse conclure à la présence d'acides organiques ; quand il est fortement acide la coloration rouge brique suppose des acides minéraux.

Recherche du chlore dans l'amidon. — Cette recherche s'effectue qualitativement par l'iodure de potassium. En présence de chlore une goutte d'iodure déposée sur l'amidon produit une coloration brune.

Détermination du pouvoir empesant de l'amidon. — Dans l'emploi de l'amidon servant à empeser le linge, à faire de la colle d'amidon ou à épaissir les couleurs, le pouvoir empesant de l'amidon a de l'importance. Les différentes sortes d'amidon ont des pouvoirs empesant différents. Parmi les diverses méthodes, celle de A. SCHREIB[1] est la plus usitée. L'amidon est d'abord délayé dans une capsule de porcelaine avec de l'eau puis chauffé directement sur un bec Bunsen en agitant constamment. Aussitôt que l'empois est transparent et qu'il commence à bouillonner on le retire du feu et on agite encore pendant quelques minutes. La cuisson ne doit pas durer plus d'une minute. En employant 4 gr. d'amidon pour 50 cm³ d'eau, un bon amidon doit donner après refroidissement un empois solide qui ne doit plus couler dans la capsule.

Falsifications de l'amidon et de la fécule. — L'amidon et la fécule peuvent être falsifiés avec des substances minérales ou des substances organiques. Parmi les premières on emploie surtout le plâtre, la craie, le sulfate de baryte, l'argile, etc.

[1] SAARE, *Fabrikation der Kartoffelstærke*, Berlin, 1897.

En déterminant la teneur en cendre, qui ne doit pas dépasser 1 0/0 on est renseigné sur la quantité et d'après l'analyse des cendres par les méthodes ordinaires on reconnaît la nature de la substance ajoutée. On peut aussi transformer l'amidon en dextrine et maltose par l'extrait de malt, rassembler le résidu sur un filtre taré, dessécher à 100° et peser. Le résidu se compose de substances minérales insolubles et de fibres végétales.

La falsification avec des matières organiques, consiste à ajouter un amidon de mauvaise qualité à une fécule d'un prix plus élevé. Cette falsification se découvre et se détermine à l'aide du microscope. Mayet a indiqué une méthode pratique pour distinguer les différents amidons ou fécules, lorsqu'ils sont mélangés ensemble ainsi que pour découvrir les falsifications avec les farines. On mélange 5 gr. de la substance à essayer avec 5 gr. d'une solution d'hydroxyde de potassium à 25 0/0 diluée par 60 gr. d'eau. D'après la transparence et la consistance de la gelée ainsi obtenue on peut distinguer les différentes sortes de matières féculentes et leurs mélanges.

La fécule de pomme de terre donne une gelée transparente fortement

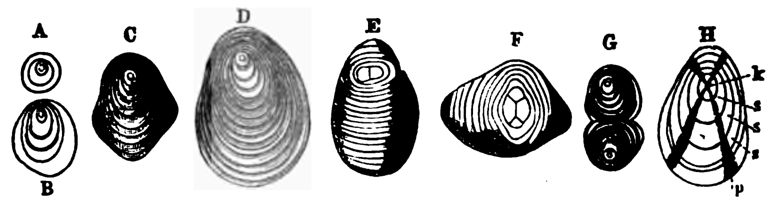


Fig. 208. — *Grains de fécule.* Grossissement : 300 fois. A. Grain non développé ; B à D. Grains développés ; E et F. Grains semi-composés ; G. Grain composé.

opaline devenant solide au bout d'une demi-minute ; l'amidon de blé (et en général l'amidon des céréales) fournit une bouillie opaque laiteuse qui au bout d'une demi-heure n'est pas encore solide et ne dépose pas d'amidon ; l'arrow-root forme une masse liquide et le mélange se dépose avec clarification complète du liquide ; la fécule de bryone donne une gelée fluide et jaune ; la farine de haricots donne une gelée peu épaisse, jaune verdâtre non transparente. Cette méthode n'est pas applicable à tous les cas, mais elle est utile lorsqu'on a affaire à des falsifications grossières.

Détermination de quelques variétés d'amidon au moyen du microscope[1]. — α) *Fécule de pomme de terre.* — La fécule de pomme de terre du commerce se présente soit sous forme de poudre soyeuse, fine et blanche soit à l'état de fragments friables qui tombent en poudre lorsqu'on les écrase avec les doigts. Sous le microscope les grains de fécule se présentent sous différentes grandeurs ; leur grand diamètre varie

[1] Sur les propriétés microscopiques des grains d'amidon, voir : Wiesner, *Rohstoffe des Pflanzenreichs* ; Wiesner, *Techmische Mikroskopie* et Nægeli *Die Stærke Kœrner*, etc.

entre o mm. o6 à o mm. 10, avec une moyenne générale de o mm. 07. Les grains sont ordinairement simples et ils ne sont que rarement jumelés. Les grains provenant de pommes de terre mûres sont ovoïdes à section circulaire et nettement stratifiés. Le hile est placé excentriquement et situé presque toujours à l'extrémité la plus étroite. A côté des grains dont le développement est normal on trouve surtout dans les pommes de terre qui ne sont pas mûres de petits grains de forme sphérique (fig. 208).

β) *Amidon de blé.* — On le trouve à l'état d'amidon en aiguilles sous forme de fragments prismatiques plus ou moins réguliers, ou encore sous forme de poudre et de petits morceaux. Les fragments sont plus résistants

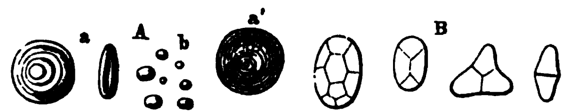


Fig. 209. — *Amidon de blé.* A. Grossissement : 300 fois. — B. Grossissement : 800 fois. — *a.* Gros grains lenticulaires; *a'* Après traitement à l'acide chromique mettant en évidence les différentes couches ; *b.* Petits grains. — B. Grains composés.

que dans le cas de la fécule de pomme de terre et se laissent difficilement écraser entre les doigts (fig. 209).

Pulvérisé l'amidon de blé pur se présente sous forme d'une poudre douce d'un blanc mat, tandis que les sortes moins pures présentent une teinte grise due au gluten ; les amidons commerciaux sont rarement colorés par l'outremer, le bleu de Berlin, etc.

Les grains de cet amidon sont en général simples ; l'albumen contient néanmoins des groupements formés de 2 à 25 grains ; ces groupements se détruisent généralement pendant la fabrication. Les grains simples sont de différentes grosseurs. Les gros grains ont presque toujours la forme

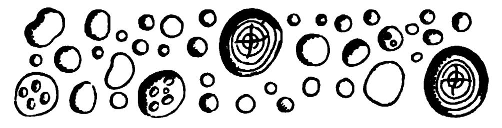


Fig. 210. — *Amidon d'orge.* Grossissement : 300 fois.

d'une lentille ; le hile est au centre et les couches sont disposées concentriquement. Généralement le hile et les couches ne sont pas visibles dans les conditions ordinaires mais elles le deviennent après un traitement à l'acide chromique ; les couches apparaissent alors traversées de stries radiales. Les petits grains sont ordinairement sphériques et on reconnaît souvent leur aplatissement ; les couches ne sont pas visibles même après traitement à l'acide chromique, mais cependant un fort grossissement permet de distinguer le hile. Les dimensions des gros grains varient entre o mm. 011 à o mm. 041 et ils ont généralement o mm. 0282 ; les

petits grains varient entre o mm. 0022 à o mm. 0082, avec une moyenne de o mm. 0022.

γ) *Amidon de seigle et amidon d'orge.* — Leurs grains sont tellement semblables à ceux de l'amidon de blé que leur distinction est extrême-ment difficile (fig. 210).

D'après Schœn elle n'est possible que par de nombreuses mesures microscopiques car les valeurs limites et les dimensions courantes sont peu différentes :

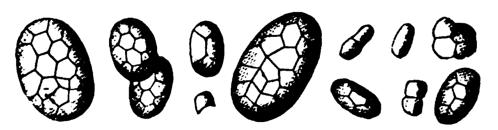


Fig. 211. — *Amidon d'avoine.* Grossissement : 300 fois.

Blé . .	gros grains .	o mm. 011	à	o mm. 041	moyenne	o mm. 0282
	petits grains.	o mm. 0022	à	o mm. 0082	—	o mm. 0022
Seigle.	gros grains .	o mm. 014	à	o mm. 047	—	o mm. 036
	petits grains.	o mm. 0022	à	o mm. 0097	—	o mm. 0063
Orge .	gros grains .	o mm. 010	à	o mm. 032	—	o mm. 020
	petits grains.	o mm. 0016	à	o mm. 0064	—	o mm. 0046

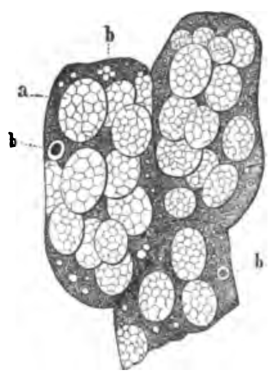


Fig. 212. — *Cellules du protoplasme de l'avoine* contenant l'amidon (grossissement : 300 fois). — *a*. Grain composé véritable ; *b*. Grain d'amidon simple.

δ) *Amidon d'avoine.* — La farine d'avoine se compose exclusivement de groupements ellipsoïdaux formés généralement de 20 à 70 grains. Ces grains sont polyédriques, généralement irréguliers ayant de trois à six côtés. Les grains simples n'ont jamais une forme polyédriques, ils sont en forme de tonneau (fig. 211 et 212).

Dans la séparation de l'amidon les groupements se divisent en grains et sont difficiles à distinguer des amidons de blé, de seigle et d'orge dans les mélanges. Le diamètre des grains d'amidon d'avoine varie de o mm. 003 à o mm. 01 et il a généralement o mm. 008.

ε) *Amidon de riz.* — Il se présente dans le commerce sous forme de poudre, de morceaux et ressemble beaucoup aux amidons de blé les plus fins (fig. 213). Sous le microscope l'amidon de riz ne se compose que de petits grains simples tandis que dans le tissu des cellules du grain de riz on trouve à côté des grains simples des groupements de 2 à 100 grains. Les petits grains simples ont une forme polyédrique (généralement pentagonale ou hexagonale, rarement triangulaire ou quadrangulaire) et un diamètre de 0 mm. 003 à 0 mm. 007, en moyenne 0 mm. 005; si on les observe directement on n'aperçoit pas de stratifications et celles-ci n'apparaissent que par traitement à l'acide chromique dilué; à la place du hile on trouve une cavité ronde ou polyédrique, souvent en forme de croix. Les groupements d'amidon sont ovoïdes et ont un diamètre de 0 mm. 018 à 0 mm. 036, généralement 0 mm. 022.

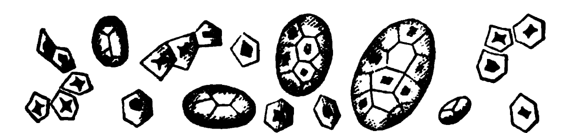


Fig. 213. — *Amidon de riz.* Grossissement : 300 fois.

ζ) *Amidon de maïs.* — On le trouve dans le commerce sous forme de poudre ou de fragments. Il n'est pas toujours d'un blanc pur et présente fréquemment une teinte jaune. Les grains d'amidon sont déjà visibles à l'aide d'une forte loupe, leurs dimensions varient beaucoup à cause de l'utilisation de différentes variétés de maïs (fig. 214).



Fig. 214. — *Amidon de maïs.* Grossissement : 300 fois. *aa.* Grains contenus dans les parties internes blanches; *bb.* Grains contenus dans les parties externes cornées de l'albumen.

Les grains d'amidon provenant de l'endosperme corné sont simples, ils ont une forme polyédrique ou ronde. Dans les parties farineuses internes du grain se trouvent des grains simples et des groupements de 2 à 11 grains ayant des formes polyédriques ou arrondies.

Le diamètre des grains d'amidon de maïs varie entre 0 mm. 0072 et 0 mm. 0325, les grains les plus fréquents ont de 0 mm. 015 à 0 mm. 020. Les grains d'amidon frais présentent un hile net très visible, mais qui dans les grains secs est remplacé par une cavité pleine d'air d'où partent des fissures radiales. On ne voit généralement pas de stratification, mais

sous l'action de l'acide chromique il apparaît une couche circulaire (rarement 2 ou 3).

Les autres sortes d'amidon ont aussi peu d'intérêt au point de vue technique que les amidons coloniaux dont beaucoup ont cependant un grain caractéristique mais qui généralement ne sont employés que pour l'alimentation (certains jouissent de la réputation tout à fait imméritée d'être très nutritifs et d'une digestiou facile) de sorte que pour la recherche des falsifications on ne peut que renvoyer aux livres spéciaux concernant les produits alimentaires (Kœnig, etc.).

Résidus. — Les résidus de la fabrication de la fécule ou de l'amidon sont de deux sortes : les résidus proprement dits, qui constituent une matière très précieuse pour la nourriture du bétail, et les eaux de lavage, qui, lorsque la fabrication a lieu dans une exploitation agricole peuvent être employées pour la fertilisation des prairies, mais qui le plus souvent sont évacuées sans être utilisées.

Les eaux de lavage qui, outre les éléments solubles des matières premières employées, contiennent de l'amidon entraîné mécaniquement, ne sont pas généralement essayées ; cependant si l'on veut déterminer approximativement leur teneur en matière amylacée, qui offre seule quelque intérêt on emploie la méthode consistant à transformer l'amidon au moyen de l'extrait de malt (page 411).

Les résidus utilisables de la fabrication varient beaucoup de composition suivant la matière première employée ou la méthode suivie pour l'extraction. La drèche (résidu de la fabrication de la fécule de pomme de terre) contient environ 88 o/o d'eau, 0,5 à 0,6 o/o de cellulose, 0,7 à 1,3 o/o de matières albuminoïdes, 7 à 10 o/o de fécule et 0,4 à 0,8 o/o de cendres. Les résidus de la fabrication de l'amidon de blé se composent de gluten, d'amidon, et des enveloppes du grain. Dans les fabriques qui peuvent les utiliser directement pour l'agriculture on ne fait pas d'analyses régulières; une détermination de l'amidon ne peut offrir de l'intérêt que dans quelques cas isolés, et elle n'est facile à exécuter que par l'un des procédés indiqués précédemment.

Analyse de la pulpe et de la drêche. — La pulpe et la drêche sont fréquemment soumis à l'analyse car pour le rendement d'une amidonnerie il est important d'en extraire l'amidon ou la fécule qu'ils contiennent. Le lavage aussi bien que la finesse du broyage jouent un grand rôle dans cette extraction, et la détermination de l'amidon ou de la fécule enlevée par lavage et celle de l'amidon ou de la fécule retenus permettent de se rendre compte de la valeur des appareils de lavage et de broyage.

Détermination de la fécule pouvant être enlevée par lavage [1]. — On prend 1.000 gr. de drêche très humide ou 500 gr. de drêche desséchée et on les lave d'abord sur un tamis de crin grossier en plongeant ce tamis dans une capsule remplie à moitié d'eau, de façon à ce que la toile plonge dans le liquide. On prend alors une poignée de la drêche pesée on

[1] Saare, *Fabrikation der Kartoffelstærke*, Berlin 1897, p. 516.

l'agite soigneusement sous l'eau au-dessus du tamis ; on sort ce dernier, on le laisse égoutter, on l'immerge à nouveau, on agite sous l'eau, on presse sur le tamis la drèche restante et on la rassemble. Si la drêche est très riche en fécule extractible ou si l'on a de la pulpe à laver, il faut recommencer le lavage du produit de la même façon dans de l'eau pure.

Toutes les eaux de lavage sont réunies et passées à travers un tamis de soie n° 15, le résidu est lavé puis joint à celui qui était resté sous le gros tamis.

On exprime alors la pulpe dans un morceau de soie n° 15 et on sèche. On laisse reposer le liquide qui avait passé à travers le tamis, on décante et la fécule déposée dans le fond est transvasée dans un vase plat où on la laisse déposer. On décante l'eau et on filtre le dépôt. La pulpe séchée à l'air, complètement lavée, est chauffée à 105° pour doser l'eau ; on dose également l'eau dans la fécule humide obtenue par le lavage en la séchant à 120° et d'après la quantité de substance sèche contenue dans la pulpe lavée et le poids de fécule sèche, on détermine la quantité de fécule sèche pouvant être extraite par lavage. Si la fécule contient encore beaucoup de fibres fines il faut les déduire après les avoir dosées par saccharification de la fécule et pesée du résidu séché.

Détermination de la fécule retenue[1]. — On effectue sur 3 gr. de drêche complètement lavée et séchée à l'air un dosage de fécule par le procédé de Reinke ou la méthode diastasique de Mærcker.

DEXTRINE

Dans les fabriques de dextrine où on fait généralement en même temps de la fécule ou de l'amidon, la matière première et le produit manufacturé sont constamment soumis à l'analyse.

La fabrication est réglée d'après les renseignements fournis par la pratique.

Généralités

Matières premières. — Les principales matières premières de la fabrication de la dextrine sont la fécule de pomme de terre et les amidons de blé et de maïs. Leur essai comporte la détermination de la nature (amidon de maïs, de blé, de fécule, etc.) de la qualité (1er choix, 2e choix, etc.), de la pureté (détermination des résidus de cellules, des particules de gluten, etc), de la teneur en cendres, en acides et en eau, et

[1] Saare, *Fabrikation der Kastoffelstærke.*

éventuellement la détermination du goût et de l'odeur. Les matières premières accessoires employées dans la fabrication de la dextrine sont des acides dilués : acides azotique, chlorhydrique, plus rarement sulfureux, sulfurique, oxalique, lactique, etc., dont la pureté est essayée qualitativement.

Fabrication. — Le contrôle doit s'étendre à toutes les phases de la fabrication : il faut notamment contrôler la dessiccation préable et l'acidification convenable de l'amidon ou fécule, suivre le cours de la transformation en dextrine et contrôler le refroidissement méthodique, le broyage et le tamisage du produit ; il faut de plus contrôler la consommation des matières premières accessoires et du combustible, la durée de grillage et la température. et enfin déterminer le rendement.

Produit. — Dans les fabriques, on essaie régulièrement le produit, afin de déterminer sa valeur commerciale, car les différentes dextrines du commerce ont une composition extrêmement variable. L'analyse proprement dite comprend les déterminations suivantes[1] :

Détermination de la teneur en eau, de l'acidité, des cendres, du sable, des quantités solubles et insolubles dans l'eau froide, de la partie soluble et insoluble dans l'eau chaude, de la teneur en dextrine pure, de la teneur en amidon soluble et en sucre, réaction avec l'iode, détermination de la consistance et de la faculté de conservation de la solution épaisse, détermination de la viscosité.

En outre, dans des cas spéciaux, on détermine encore la teneur en chlore, en amidon non transformé, en gluten et on procède à la détermination de la valeur du produit par des essais d'impression.

Matières premières

Fécule, amidon de blé, amidon de maïs

Pour les essais voir *Amidon* et *Fécule*.

Matières premières accessoires

Les acides étendus, comme les acides azotique, sulfurique, chlorhydrique et oxalique, doivent être essayés qualitativement et quantitativement si leur valeur commerciale est en jeu (voir les chapitres où il est question de ces acides). Il ne faut pas oublier que les acides sulfurique, azotique et chlorhydrique doivent être exempts d'arsenic et il faut rechercher le chlore libre dans les acides chlorhydrique et azotique.

[1] *Zeitschr. f. Spiritusindustrie,* 1902, n°s 22 à 29 (Lippmann, *Die Beurteilung und Untersuchung des Dextrines des Handels*).

Fabrication

La dextrine est obtenue de deux façons différentes : par simple grillage de l'amidon sans aucune addition, ou par chauffage de l'amidon avec de faibles quantités d'acides.

Lorsque la dextrine est obtenue par grillage, il est important de contrôler la température de l'opération, température qui ne doit jamais dépasser 220° C.

Des indications sur la marche de la transformation seront données par la couleur du produit, par le degré de solubilité dans l'eau et par la réaction fournie par l'iode (iode et iodure de potassium dissous dans une quantité d'eau telle que la solution offre une coloration brun clair). Tant qu'il se produit une coloration bleue, il y a encore de l'amidon non décomposé ; une coloration rouge brunâtre claire indique que la transformation est suffisante. L'emploi de la réaction donnée par l'iode a été perfectionnée par SAARE.

Comme la détermination de la fin de la transformation dans le cas du procédé par grillage est trop compliquée et trop longue pour les dextrines qui ne sont pas complètement solubles dans l'eau froide à cause de la détermination de la teneur en insolubles, SAARE [1], pour pouvoir contrôler la fin du grillage pendant l'opération elle-même, a imaginé la méthode suivante qui permet d'arriver facilement à ce résultat :

On pèse dans une main 0 gr. 1 du produit à essayer, puis on le verse dans un vase jaugé à 100 cm³, on ajoute environ 5 cm³ d'eau, on dissout en faisant bouillir et on étend à 100 cm³ avec de l'eau froide. On fait alors tomber dans le vase une goutte de solution d'iode décinormale (lorsqu'on doit comparer une série d'échantillons on les transvase dans des éprouvettes) et on observe la coloration de la goutte qui tombe, puis on agite et on observe de même la coloration obtenue. Dans le cas d'échantillons qui, pendant le grillage, avaient été prélevés à des intervalles réguliers, on a obtenu les résultats suivants :

	Goutte tombante	Après agitation	Matières solubles sur 100 p. de dextrine sèche
N° 1. . . .	bleu	bleu	0 0/0
N° 2. . . .	»	bleu clair	6,1
N° 3. . . .	bleu-violet	»	15,2
N° 4. . . .	violet	violet	39,2
N° 5. . . .	violet-rouge	presque violet	49,5
N° 6. . . .	rouge-brun	incolore	62,5

Si l'on verse plusieurs gouttes de solution d'iode, les couleurs changent un peu et le n° 6 est alors d'un rouge vineux. Pour différentes sortes de dextrines les tons sont différents et le fabricant doit les déterminer pour chaque cas particulier et suivant son mode de travail.

[1] *Zeitschr. f. Spiritusindustrie*, 1900, n° 7.

Dans la fabrication de la dextrine par les acides, il faut remarquer qu'il suffit de quantités minimes d'acides pour transformer l'amidon ; pour 100 kgr. d'amidon ou de fécule séchés à l'air, on emploie 10 litres d'eau et 200 cm³ d'acide azotique concentré (densité 1,36) ou 300 cm³ d'acide chlorhydrique (densité 1,17). En employant ces quantités d'acides, la formation de sucre (maltose, dextrose) n'est que de 2 à 5 o/o. L'amidon intimement mélangé à l'eau acidulée est chauffé à 50° C. pour le dessécher, puis chauffé au maximum à 140° C. La température et la durée de l'opération dépend des propriétés que le produit doit avoir au point de vue solubilité et couleur.

Produit

Dextrine. — On rencontre, dans le commerce, des variétés de dextrines très différentes. Cette différence qui existe dans les dextrines commerciales provient de la nature des matières premières (fécule, amidon de blé, amidon de maïs, etc.) et de leur qualité (1er choix, etc.), et d'un autre côté, de la couleur du produit (blanc, blond, jaune, brun, etc.), de sa teneur en acide, de sa plus ou moins grande solubilité dans l'eau, de la consistance à l'état de solution épaisse, etc.

Les principales dextrines du commerce sont :

Dextrine, dextringummi, stärkegummi, krafthummi, gommeline, gomme factice, colle en poudre, gomme artificielle, gomme d'apprêt (pour les dextrines de fécule préparées par les acides).

Rœstgummi, leiogomme, leiocome, pyrodextrine, pyrogome (pour les dextrines de fécule préparées sans acide).

Amidine, amidon grillé, amidon brûlé, gomme ceriale, adragantine, adrugantine, gomme d'Alsace (pour les dextrines fabriquées au moyen de l'amidon de blé).

British gum, American gum, Irish gum (pour les dextrines fabriquées au moyen de l'amidon de maïs).

On distingue dans le commerce la dextrine en poudre, en grains et la dextrine liquide. Les dextrines en poudre présentent la structure du grain d'amidon ou de fécule sans modification, les dextrines en grains ont une structure amorphe et sont généralement en fragments plus ou moins gros semblables à la gomme arabique qu'elles servent principalement à remplacer. Elles sont en général faiblement acides et sont obtenues soit en partant de dextrine en poudre, traitée d'une façon spéciale, soit aussi directement en partant de l'amidon. Les dextrines liquides sont généralement livrées dans le commerce à l'état de sirop épais, opaque et d'un blanc laiteux. Sa fabrication est analogue à celle du sirop d'amidon.

Les dextrines sont rarement pures, elles contiennent à côté de la dextrine (qui d'ailleurs n'est pas un composé unique mais un mélange de différentes dextrines : Achroodextrine, Erythrodextrine, etc.), de la fécule ou de l'amidon, des sucres, souvent aussi du sable, du plâtre, du sulfate de baryte, etc., ajoutés intentionnellement ainsi que des substances intro-

duites par le procédé de fabrication, telles que des acides minéraux et organiques. La proportion de ces diverses matières est extrêmement variable.

Dosage de la dextrine. — Le procédé de Roussin est basé sur l'insolubilité de la dextrine pure dans l'alcool concentré et sur sa solubilité dans l'alcool étendu. La solution aqueuse d'une quantité pesée de dextrine commerciale est évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, puis mélangée avec dix volumes d'alcool à 90° ; la dextrine précipitée est lavée avec de l'alcool de même concentration, puis desséchée et pesée. Du produit ainsi obtenu on dissout 1 gr. dans 10 cm³ d'eau et à cette solution on ajoute 30 cm³ d'alcool à 56 o/o, 4 gouttes d'une solution de perchlorure de fer à 26 o/o et quelques décigrammes de craie en poudre (afin de précipiter la gomme qui peut se trouver présente et qui s'est combinée avec le sexquioxyde de fer hydraté). On agite le tout convenablement, on filtre et on lave le résidu sur le filtre avec de l'alcool à 56 o/o. Dans le liquide filtré, on précipite de nouveau la dextrine avec de l'alcool à 95 o/o. Au bout de vingt-quatre heures, on peut décanter l'alcool, dissoudre le précipité dans un peu d'eau et évaporer à siccité dans une petite capsule tarée. A l'aide des nombres trouvés, il est facile de calculer la teneur centésimale en dextrine du produit essayé.

Teneur en eau de la dextrine commerciale. — Pour cette détermination, on chauffe au bain d'huile 2 à 3 gr. de dextrine, placés dans un tube en U, jusqu'à poids constant. On accélère la dessiccation complète de la dextrine en faisant passer à travers le tube un courant d'air desséché sur de l'acide sulfurique. La perte de poids représente la teneur en eau.

Cette méthode n'est pas absolument irréprochable, car d'un côté la température de 110° est telle qu'on ne peut éviter une coloration plus forte et une décomposition sensible de la dextrine et de l'autre côté on ne peut arriver à une dessiccation de la dextrine jusqu'à poids constant à cause des modifications subies par la dextrine pendant la dessiccation, celle-ci n'est pas autre chose en effet qu'une continuation du mode de fabrication ; de plus le passage d'un courant d'air sec est assez compliqué.

Saare[1] a indiqué un procédé plus simple qui donne des résultats absolument satisfaisants : on sèche 10 gr. de dextrine à 105° C. pendant quatre heures, la différence multipliée par 10 donne la teneur en eau.

D'après Hefelmann et Schmitz-Dumont[2] on pèse 2 gr. de dextrine dans une petite capsule de porcelaine garnie de sable calciné et d'une baguette de verre ; on dissout alors la dextrine dans un peu d'eau, on évapore à siccité au bain-marie et le résidu est séché à 105° C. pendant quatre heures.

Détermination des éléments solubles et insolubles. — On dissout 50 gr. de dextrine séchée à l'air dans 500 cm³ d'eau distillée, on filtre puis on dessèche à 110° une partie du liquide filtré dans un tube chauffé au bain-

[1] *Kalender für die landw. Gewerbe, Brennerei, Presshefe, Essig and Stærkefabrikation für das Jahr* 1905.
[2] *Zeitschr. f. œffentl. Chemie*, 1898, n° XIII.

marie en faisant passer à travers le tube un courant d'air desséché sur de l'acide sulfurique. Le poids du résidu complètement sec donne la somme des substances qui se trouvaient en solution.

D'après SAARE [1] on traite 30 gr. de dextrine par 300 cm³ d'eau à 17°5 en agitant jusqu'à disparition des grumeaux, on filtre et après les avoir pesés, on dessèche 5 cm³ du filtrat pendant quatre heures à 105° ; on pèse à nouveau et on en déduit la teneur en substance sèche contenue dans 100 gr. de liquide.

HEFELMANN et SCHMITZ-DUMONT [2] emploient la méthode suivante : On dissout 5 gr. de dextrine avec de l'eau froide dans une fiole de 250 cm³ et on remplit jusqu'au trait ; on en prélève 100 cm³ avec une pipette et on les introduit dans une fiole de 110 cm³, on ajoute 7 cm³ d'éther, on bouche la fiole et on agite bien. L'amidon se rassemble à l'état de précipité floconneux tandis que toute la dextrine reste en solution. Après un court repos on filtre sur un filtre à plis couvert, on évapore 50 cm³ de filtrat (correspondant à 0 gr. 945 de dextrine) au bain-marie dans une capsule garnie de sable et on sèche le résidu pendant quatre heures à 105° C. L'augmentation de poids de la capsule donne les matières solubles.

F. LIPPMANN [3] indique le procédé suivant qui ne doit être employé que lorsqu'on ne désire que des résultats approchés et convient aussi pour le contrôle de la fabrication : On dissout en agitant 20 gr. de dextrine dans 200 cm³ d'eau et on filtre sur un filtre sec. Le filtrat est essayé au saccharomètre de BALLING. Le degré saccharométrique multiplié par dix donne la teneur centésimale approximative en matières solubles dans l'eau froide.

Les substances insolubles sont recueillies sur un filtre taré séché à 100° C., lavées avec de l'eau distillée jusqu'à ce qu'une goutte du liquide filtré et évaporé sur une lame de platine ne laisse plus de résidu ; on en détermine le poids après dessiccation à 100° C.

La détermination des éléments solubles et insolubles dans l'eau chaude est effectuée d'une façon analogue à celles des éléments solubles et insolubles dans l'eau froide, mais au lieu d'agiter la dextrine dans l'eau froide on la fait bouillir avec l'eau. L'insoluble se compose de l'amidon et des éléments minéraux. Pour déterminer la quantité de ces derniers on peut incinérer une partie des substances insolubles et analyser les cendres d'après les méthodes analytiques ordinaires. Pour doser l'amidon il faudrait traiter les insolubles par l'acide sulfurique ou l'infusion de malt d'après BEHREND, MÆRCKER et MORGEN et ensuite déterminer la quantité de sucre formé au moyen de la liqueur de FEHLING (voir page 251). Dans la partie soluble on peut aussi doser le sucre qui comme on l'a mentionné plus haut se compose de maltose ou de dextose.

Le réactif de BARFOED permet de distinguer ces deux sucres, il se com-

[1] *Kalender für die landw. Gewerbe, Brennerei, Presshefe, Essig und Stærkefabrikation für das Jahr* 1905.
[2] *Zeitschr. für œffentl. Chemie*, 1898, n° XIII.
[3] *Zeitschr. f. Spiritindustrie*, 1902, n° 22 *bis* 29.

pose d'une solution de 13 gr. 3 d'acétate de cuivre neutre et de 5 cm^3 d'acide acétique à 35 o/o dans 200 cm^3 d'eau. Avec ce réactif les moindres quantités de dextrose donnent immédiatement à chaud, et au bout de peu de temps à froid une précipitation de protoxyde rouge de cuivre tandis que d'après Mærcker seules les solutions concentrées de maltose peuvent donner une réduction faible et lente de la liqueur de cuivre. Le dosage du maltose s'effectue au moyen de la liqueur de Fehling (voir glucose). A ce sujet il faut veiller à ce que la solution ne contienne pas plus de 1 o/o de maltose, à ce que la solution concentrée de Fehling soit en excès et à ce que le liquide (d'après Soxhlet) soit maintenu 4 minutes en pleine ébullition [1]. Le dextrose qui peut exister est dosé en même temps et calculé comme maltose.

La séparation du maltose, du dextrose et de la dextrine au moyen de l'alcool absolu n'est pas absolument sûre car les dextrines qui se rapprochent du maltose ne se dissolvent pas sensiblement dans l'alcool. Au sujet de la méthode de séparation recommandée par Lieben et Soxhlet nous renvoyons au travail original [2].

Hefelmann et Schmitz-Dumont indiquent le procédé suivant pour le dosage du sucre dans la dextrine : 25 cm^3 de la solution aqueuse éthérée (voir le dosage des éléments solubles dans l'eau froide) sont traités d'après la méthode d'Allihn ; l'oxydule de cuivre précipité est rassemblé par filtration dans un creuset de Gooch et transformé par simple calcination sur le brûleur Téclu en oxyde de cuivre. On calcule ensuite en maltose.

[*Méthode de* H. Pellet. — Dosage de la dextrine en présence d'amidon ou de principes réducteurs et de sucre cristallisable.

L'auteur a reconnu que la dextrine n'était pas sensiblement attaquée par l'acide chlorhydrique à 10 o/o dans les conditions où se fait l'inversion dite Clerget.

Par conséquent si l'on a un mélange :

1° D'amidon ;

2° De dextrine ;

3° De réducteurs divers ;

4° De sucre cristallisable, le dosage et la séparation de chacun de ces éléments est facile.

Voici comment l'on devra opérer :

1° Séparer l'amidon des produits solubles par un simple lavage à l'eau froide ;

2° Dans le liquide doser directement la matière réductrice totale préexistante ;

[1] D'après les recherches de Rumpf et Heinzerling il n'y a pas à craindre la transformation de quantités dosables de dextrine en sucre pendant les 4 minutes d'ébullition. L'auteur est également de cet avis, mais il ne partage pas l'opinion de Bondonneau et Laugier d'après laquelle une ébullition d'un quart d'heure même serait sans influence sur le résultat, car les dextrines inférieures qui se rapprochent du maltose réduisent sensiblement la liqueur de Fehling.

[2] *Zeitschr. d. Vereins. f. Rubenzuckerindustrie*, 34-837. — Stammer, *Jahresber. f. Zuckerfabrikation*, 1884, 245.

3° Polariser le liquide et sur 50 cm^3 de liqueur faire l'inversion Clerget. Polariser et calculer le sucre cristallisable. Vérifier ce dosage optique par le dosage chimique au moyen de la liqueur cuivrique. Du réducteur total trouvé déduire le réducteur préexistant ; la différence transformée en sucre cristallisable doit sensiblement concorder avec le chiffre obtenu par l'inversion optique ;

4° A 50 cm^3 de liquide ajouter la valeur de 2 cm^3 5 d'acide sulfurique, mettre au bain-marie bouillant durant 3 heures et doser le réducteur total, déduire le réducteur dosé après inversion optique, la différence représente la dextrine ;

5° Sur la matière même on peut doser les réducteurs totaux après inversion sulfurique totale et l'on a ainsi, par différence, l'amidon ou la fécule. On peut enfin doser l'amidon directement sur le résidu insoluble dans l'eau en utilisant les procédés ordinaires indiqués pour la solubilisation de l'amidon ou de la fécule en se servant du polarimètre.

Il est également recommandé de polariser tous les liquides après chaque inversion ce qui permet encore une vérification des résultats par la polarisation des produits formés.

Il est certain que dans un mélange ci-dessus la polarisation directe indique :

A droite : le sucre cristallisable ;
la dextrine ;
le dextrose du sucre inverti.

A gauche : le lévulose du sucre inverti.

Après l'inversion optique Clerget on a :

La polarisation droite de la dextrine ;

La polarisation droite du dextrose des réducteurs ;

La polarisation gauche du lévulose de tous les réducteurs.

Enfin près l'inversion sulfurique totale on a la polarisation droite de tous les dextroses des réducteurs et la polarisation gauche de tous les réducteurs.

On doit admettre pour les polarisations :

Le sucre cristallisable étant + 100 ;
1° Dextrose + 79,3 ;
2° Dextrine + 335].

Dosage de l'amidon soluble. — La quantité d'amidon soluble peut être déterminée d'après la différence qui existe entre les éléments solubles dans l'eau froide et les éléments solubles dans l'eau chaude.

Si l'amidon soluble doit être dosé directement on transforme en sucre l'amidon soluble contenu dans le résidu insoluble dans l'eau froide ; on dose le sucre obtenu et on le transforme en amidon en le multipliant par 0,9.

Acidité des dextrines commerciales. — On titre une solution à 5 ou 10 o/o de 100 gr. de dextrine avec de la lessive de potasse normale. L'acidité est exprimée par le nombre de centimètres cubes employés ; elle varie de 2 à 4 cm^3 8 pour 100 gr. de dextrine et ne doit pas dépasser 5 cm^3.

Dosage des cendres et du sable. — On incinère 10 gr. de dextrine dans une capsule de platine ; les dernières traces de carbone sont brûlées si c'est nécessaire en humectant avec du nitrate d'ammoniaque et en calcinant à nouveau. La teneur en sable est déterminée en faisant bouillir 100 gr. de dextrine avec de l'eau dans un gobelet de verre. Après dissolution complète de la dextrine on laisse reposer le liquide et le sable se dépose. La solution de dextrine est décantée avec précaution, le sable est lavé plusieurs fois à l'eau distillée et finalement introduit dans une capsule de platine, séché et calciné. Le sable peut être également obtenu en dissolvant les cendres dans l'acide chlorhydrique. Les dextrines de premier choix ne doivent pas contenir plus de 0,5 o/o de cendres (sable compris) et la proportion de sable ne doit pas être supérieure à 0,2 o/o.

Détermination de la consistance et de la faculté de conservation de la solution épaisse. — D'après Lippmann[1] pour identifier deux échantillons de dextrine il faut effectuer ces déterminations de la façon suivante :

On pèse 30 gr. de chacun des échantillons à comparer ou à identifier et on les fait bouillir avec 30 cm³ d'eau dans une capsule de porcelaine chauffée à feu nu (sur le gaz ou l'alcool), en remuant continuellement jusqu'à ce que l'on ait obtenu une homogénéité complète. On laisse refroidir les solutions et on les compare au point de vue de leur consistance, de leur adhérence à une baguette de bois et de leurs autres propriétés physiques.

Pour comparer la faculté de conservation on abandonne les solutions obtenues pendant plusieurs jours à l'air, ce dernier étant aussi exempt que possible de germes. Tandis que beaucoup de dextrines sèchent rapidement en présentant des fissures à la surface et perdent déjà au bout de peu de temps leur élasticité et leur faculté de donner des filaments, d'autres restent plusieurs jours sans se modifier. Pour les apprêts on donnera la préférence aux dextrines dont une solution épaisse conserve le mieux son élasticité.

Détermination de la viscosité. — On détermine également la viscosité pour comparer ou identifier deux échantillons de dextrine et d'après Lippmann on opère de la façon suivante[2]. On délaie en agitant 10 gr. de dextrine avec 50 gr. d'eau jusqu'à dissolution des éléments solubles, on filtre sur un filtre sec et le filtrat ou une fraction du filtrat est essayé au viscosimètre.

On opère d'une façon analogue pour déterminer la viscosité de la solution aqueuse chaude en opérant par ébullition jusqu'à dissolution complète pour remplacer l'agitation. Le viscosimètre d'Engler généralement employé pour déterminer la viscosité des huiles de graissage peut être employé directement pour la détermination de la viscosité de la dextrine.

La détermination de la viscosité a une importance spéciale dans le cas

[1] *Zeitschrift für Spiritusindustrie*, 1902, nos 22 à 29.
[2] *Zeitschrift für Spiritusindustrie*, 1902, nos 22 à 29.

des dextrines colorées qui dans la plupart des cas sont presque complètement solubles aussi bien dans l'eau chaude que dans l'eau froide; or la détermination de la solubilité qui est, indépendamment de la comparaison des caractères extérieurs, le mode de distinction le plus important, ne permet pas dans ce cas une différenciation suffisante, quoique les dextrines colorées présentent également des différences notables dans la façon dont elles se comportent dans les emplois industriels. Dans le cas de dextrines colorées de même apparence la comparaison des viscosités pourra fournir de bons renseignements.

Recherche du chlore. — La présence de chlore libre ou d'acides oxygénés du chlore rend la dextrine inutilisable dans certains cas. Il suffit d'une recherche qualitative qu'on effectue suivant les méthodes usuelles.

Dosage de l'amidon non transformé. — Une dextrine ne doit pas contenir d'amidon non transformé. S'il en existe c'est qu'il a été ajouté intentionnellement ou qu'il est dû à une mauvaise marche de la fabrication.

Pour rechercher l'amidon non transformé on fait bouillir une certaine quantité du produit et l'empois qui se forme décèle la présence d'amidon non transformé. On peut encore traiter l'échantillon par une lessive de soude ou de potasse pas trop étendue ; tandis que la dextrine et l'amidon soluble se dissolvent en donnant une solution claire, l'amidon non transformé donne un empois visqueux. Les dextrines contenant de l'amidon donnent avec l'iode une coloration allant du bleu au bleu noir.

Détermination de la teneur en gluten. — Les dextrines préparées à l'aide d'amidon de blé présentent une teneur notable en gluten lorsqu'elles ont été fabriquées avec des produits inférieurs de la fabrication de l'amidon de blé. Le gluten brûle pendant le grillage, il devient dur et rend la dextrine inutilisable pour certains emplois. Brenner[1] recommande le procédé suivant : On délaie une partie de dextrine avec une partie d'eau à 60°C et on mélange la solution obtenue avec cinq parties d'eau à la même température. On laisse reposer 24 heures pendant lesquelles le gluten brûlé, sans se dissoudre et sans épaissir le liquide, gonfle et se dépose.

Plus une dextrine contient de gluten brûlé moins elle convient comme épaississant.

Dans la pratique on détermine souvent la qualité de la dextrine en effectuant simplement un essai d'impression.

Lippmann[2] indique le procédé ancien suivant :

1. Avec la couleur suivante passée au tamis de soie, on imprime un tissu tout en laine, on le vaporise et on le lave :

1 litre de décoction de cochenille ammoniacale (préparée avec 30 gr. de cochenille par litre d'eau) ; 24 gr. d'alun en poudre, 16 gr. d'acide oxalique et 375 gr. de dextrine en poudre.

[1] Muspratt ; *Die Chimie und ihre Anwendung*, III. p. 332.
[2] *Dingl. polytech. Journ.*, 146-368.

Si la couleur vaporisée est d'un beau rose tendre, sans aucun ton jaune la dextrine est bonne.

Désignation des dextrines	Humidité	Eléments solubles dans l'eau froide				Résidu insoluble		Acidité	Couleur
		Maltose	Dextrose	Autres substances organiques	Substance minérale	Amidon	Sable et impuretés		
1. Gomme artificielle. . . .	10,14	5,37	69,85	11,99	0,40	2,06	0,19	3,5	Jaune soufre clair.
2. Gommeline jaune									
3. Dextrine	9,01	8,85	66,79	12,34	0,56	2,13	0,32	4,6	Jaune foncé.
4. Dextrine allemande . . .	8,42	10,45	63,76	12,97	0,46	3,65	0,29	4;4	Jaune soufre clair.
5. Leiogomme. . .	7, 55	14.11	62,37	13,13	0,41	2,20	0,23	4,7	Idem.
6. Leiogomme. . .	12,08	4,20	56,46	7,80	0,56	18,49	0,41	3,1	Brun foncé.
7. Dextrine fran-	12,01	1,75	53,52	10,70	0,42	21,39	0,21	2,7	Gris jaune.
çaise	13,36	1,59	48,19	8,80	0,38	27,58	0,10	2,5	Gris jaune un peu plus clair.
8. Gommeline blanche	13,30	4,00	25,37	3,02	0.20	53,84	0,27	2,8	Blanc pur.

2. La dextrine fixe d'autant plus de mordant qu'elle est plus acide. Pour l'essayer à cet égard on utilise la couleur suivante :

On fait bouillir : 1/32 de litre d'acétate d'alumine (préparé avec 36 gr. 5 d'alun par litre d'eau) ; 15/32 de litre d'eau et 250 gr. de dextrine pulvérisée et on remue jusqu'à refroidissement complet puis on imprime sur coton, on suspend ce dernier 72 heures en l'air, on enlève alors le mordant et l'épaississant nonfixés, on teint en garance et on savonne. On doit obtenir de cette façon un beau rose très vif, tandis que dans le cas des dextrines acides il ne reste souvent rien sur le tissu.

Les analyses publiées par Schwackhöfer [1] montrent du reste combien les différentes dextrines commerciales varient dans leur composition (voir le tableau précédent).

[1] Schwackhöfer, *Lehrbuch der landwirthschaftl. chem. Technologie*, Vienne, 1883, I, page 609.

5, 6, 7, sont des produits obtenus par grillage, 1, 2, 3, 4 et 8 sont des produits obtenus par traitement aux acides.

GLUCOSE

(sucre de fécule, sucre de raisin)

Généralités. — Dans lafabrication du glucose, qui est fréquemment jointe à celle de la fécule, la matière première et le produit sont soumis à un contrôle journalier, tandis que la fabrication n'est réglée que sur les données de l'expérience ou par quelques réactions chimiques qualitatives. Il est nécessaire d'essayer la pureté de quelques-unes des matières premières accessoires.

Matières premières. — La principale matière première est en Allemagne la fécule de pomme de terre ; en Amérique, en Belgique et dans d'autres pays, c'est l'amidon de maïs et quelquefois l'amidon de blé. Pour la préparation du glucose, la teneur en fécule offre seule de l'importance. Les matières premières accessoires sont généralement des acides (sulfurique et chlorhydrique) dont la pureté est essayée qualitativement. Le malt n'est employé que rarement et il n'est l'objet d'aucun essai. En outre le carbonate de calcium dont on se sert pour la neutralisation doit être de bonne qualité ainsi que le noir animal employé pour la décoloration.

Produit. — Comme le sucre de fécule du commerce est principalement un mélange de glucose, de dextrine et d'eau, il est soumis à des essais réguliers. En général il importe seulement de connaître approximativement la teneur en glucose que l'on peut déterminer à l'aide du poids spécifique. On peut effectuer un dosage plus exact de ce sucre au moyen de la liqueur de Fehling ou par fermentation. On ne se sert que rarement de la méthode polarimétrique à cause de son inexactitude. On détermine fréquemment la teneur en substance fermentescible qui offre une grande importance pour certaines branches d'industries (méthode par fermentation). Le glucose du commerce contient toujours, suivant son mode de fabrication, des quantités plus ou moins grandes de dextrine dont on peut reconnaître la quantité par l'essai à l'alcool. Pour découvrir les falsifications avec des substances minérales, on incinère le produit et on analyse les cendres ; ces falsifications sont extrêmement rares. Suivant le mode de fabrication, les cendres doivent être composées en majeure partie de sulfate de calcium ou de chlorure de sodium.

Les résidus, tels que le sulfate de calcium et les écumes sont utilisés comme engrais sans être essayés.

Matières premières

Fécule de pommes de terre. — Teneur en fécule pure : on la détermine dans les usines par détermination de l'eau ; 100 — eau = teneur en fécule (voir pages 422 à 426).

Autres amidons. — Voir pour la détermination de la teneur en amidon des autres matières premières, maïs et blé, pages 407 à 416.

Matières premières accessoires

Acides. Malt. Noir-animal etc.,. — Pour les Acides chlorhydrique et sulfurique on effectue en général la détermination de la concentration et la recherche des substances nuisibles. Il faut faire attention à ce que ces acides ne renferment pas d'arsenic. Ces derniers essais sont effectués qualitativement d'après les méthodes usuelles.

Le malt qui n'est encore employé qu'exceptionnellement pour la transformation de la fécule (préparation du sirop de glucose) ne fait pas l'objet d'un essai spécial (pour le pouvoir ferment du malt, voir au chapitre « Alcool »).

Pour la neutralisation de l'acide sulfurique on emploie de la craie; celle-ci doit être du carbonate de calcium aussi pur que possible et exempte d'argile ; pour son essai voir au chapitre « Sucre de betterave ». Lorsqu'on a à saturer de l'acide chlorhydrique, on se sert de carbonate de soude ; pour l'essai de ce dernier voir l'article « Soude ». Afin d'obtenir un produit blanc on emploie souvent de l'acide sulfureux dont la pureté doit être également essayée.

Le noir animal est une autre matière première accessoire qu'on emploie à l'état pulvérulent pour la cuite et la clarification et sous forme de grains pour la filtration. Il ne doit pas contenir de sulfate de calcium, de chaux et de sels alcalins solubles. Pour la recherche de ces substances ainsi que pour la détermination de la valeur commerciale du noir animal, voir le chapitre « Sucre de betterave ». Nous ferons encore remarquer que dans la fabrication du glucose la présence du sulfate de calcium ne présente pas beaucoup d'inconvénients, tandis que dans la fabrication du sucre de betterave cette substance est évitée avec le plus grand soin et sa proportion ne doit pas dépasser 0,5 o/o.

Fabrication

La fabrication est conduite d'après les données fournies par l'expérience. La marche de la transformation de la fécule par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique dilués peut cependant être suivie chimiquement ; la transformation de l'amidon est achevée dès qu'un échantillon refroidi n'est plus coloré en bleu ou en rouge par la solution d'iode ; aussitôt que l'iode ne produit plus de réaction, le liquide donne avec l'alcool concentré (à 92 o/o) un précipité blanc de dextrine. Dans la pratique on maintient en ébullition jusqu'à ce que l'alcool ne fournisse plus de précipité dans un nouvel échantillon, c'est-à-dire jusqu'à ce que toute

la dextrine soit transformé en glucose (D'après ANTHON de grandes quantités de glucose empêchent la précipitation de la dextrine par l'alcool, c'est pourquoi on ne peut pas au moyen de l'alcool certifier que la transformation soit complète).

Dans la préparation du sirop on ne prolonge pas l'ébullition jusqu'à ce qu'un essai à l'iode ne donne plus de coloration violette ou rougeâtre; on s'arrête lorsqu'il offre la couleur du rhum ou de l'iode; dans ce cas le corps renferme beaucoup de dextrine mais pas d'amidon non décomposé.

Produit

Glucose. — C'est un produit de composition très variable. Les glucoses commerciaux contiennent en moyenne 0,4 o/o de cendres, 15 à 20 o/o d'eau, 70 o/o de sucres fermentescibles (glucose, maltose, etc.) et 5 à 15 o/o de substances organiques non fermentescibles (dextrine, etc.); grâce à l'amélioration des méthodes de fabrication on est arrivé à préparer un produit plus pur.

La glucose préparé par le brevet VIRNEISEL contient 90 o/o de dextrose et environ 10 o/o d'eau ; celui donné par le procédé SOXHLET contient environ 93 o/o de dextrose, celui fourni par le procédé ANTHON renferme 95,3 o/o de dextrose et 4,7 o/o d'eau.

La composition des sirops est encore plus variable ; lorsqu'ils ont été préparés avec le malt, ils renferment de grandes quantités de maltose, si celui-ci n'a pas été transformé en dextrose par ébullition avec un acide.

Les dosages les plus importants au point de vue de la valeur commerciale sont ceux du glucose pur ou des substances fermentescibles ; il est également quelquefois nécessaire de doser l'eau et les cendres.

Essai qualitatif du glucose. — Tous les procédés sont basés sur la réduction de sels métalliques ou de matières colorantes organiques. C'est BECQUEREL[1] qui le premier a indiqué qu'une solution alcaline de cuivre est réduite par le glucose, TROMMER[2] a montré la sensibilité extraordinaire de cette réaction ; d'après ce dernier on peut déceler jusqu'à 0,00001 partie de glucose à l'aide du précipité rouge.

ICERY[3] se sert d'une solution de sulfate de cuivre dans une lessive de soude très concentrée ; la solution bleu foncé, portée à l'ébullition avec trois volumes du liquide à essayer se colore en un beau violet au bout de quelques minutes en présence de glucose.

BARFORD[4] emploie une solution d'acétate de cuivre mélangée à de l'acide acétique, avec laquelle on pourrait encore découvrir 0,01 partie de glucose et d'après WARREN MÜLLER[5] on ne peut pas se servir du formiate

[1] *Ann. d. Chem. u. Phys.* [2] 47, 15.
[2] *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, 39, 360.
[3] *Ann. d. Chem. u. Pharm.* [4], 5, 394.
[4] POST, *Zeitsch. f. d. Chem. Grossgewerbe*, 3, 568.
[5] *Dinglers polyt. Journ.*, 229, 99.

de cuivre. Suivant Bœttger[1], on peut aussi employer pour la recherche du glucose une solution alcaline d'oxyde de bismuth ; dans ce cas le bismuth est précipité à l'état métallique (Pour préparer le réactif on dissout dans l'eau de l'azotate de bismuth on ajoute une grande quantité de potasse, ce qui élève un peu la température du mélange, puis on fait couler lentement goutte à goutte une solution d'acide tartrique jusqu'à ce que le précipité qui prend naissance se redissolve. Sachse et Brumme[2], et plus tard Heinrich[3] se sont servis d'une solution d'iodure de mercure, contenant des quantités variables d'alcalis. D'après Schmidt l'acétate neutre de plomb et l'ammoniaque ajoutés à une solution de glucose, produiraient un précipité blanc se colorant en rouge par l'ébullition. Mulder[4] a recommandé comme réactif du glucose l'indigo (solution aqueuse d'indigo mélangé avec de l'acide sulfurique) ; par ébullition avec la solution alcaline de glucose l'indigo est décoloré (il est réduit en indigo blanc soluble dans les alcalis) : d'après Vogel[5] la matière colorante du tournesol est également détruite par ébullition avec le glucose ; suivant Braun[6] une solution d'acide picrique est réduite en acide picramique dont la couleur rouge sang est encore parfaitement évidente même lorsque les liquides sont très étendues[7].

Dosage du glucose. — Il existe de nombreuses méthodes pour le dosage du glucose.

Pour déterminer la teneur d'un produit commercial en glucose et par suite en matières étrangères solubles on se sert fréquemment du procédé d'Anthon.

a) *Procédé d'*Anthon. — Ce procédé est assez répandu dans la pratique quoique son exactitude laisse à désirer, parce qu'il n'indique pas la teneur réelle d'une solution en glucose. Il consiste à déterminer le poids spécifique d'une solution saturée à + 15° C. et est basé sur le fait qu'une solution à parties égales de sucre et d'eau a un poids spécifique de 1,2060.

Pour faire une expérience on pèse dans une éprouvette 75 gr. du glucose à essayer, on ajoute 75 gr. d'eau distillée et on abandonne le

[1] *Journ. f. prakt. Chemie*, 51, 431.
[2] *Zeitschr. für. analyt. Chemie*, 1877, p. 1.
[3] *Zeitschr. d. Vereins. f. Rubenzuckerindustrie*, 1878, p. 673.
[4] *Ztg. f. analyt. Chemie*, 1, 96.
[5] *Jahrb. f. Pharm.*, 1862.
[6] *Ztg. f. analyt. Chemie*, 4, 185.
[7] Toutes ces réactions sont détaillées dans la monographie de Lippmann : *Die Zuckerarten und ihre Derivate*, Braunschweig, Vieweg, 1882. Depuis peu de temps on emploie beaucoup les dérivés aromatiques hydroxylés comme le phénol, l'α-naphtol, le thymol, la résorcine, etc., pour la recherche du glucose ; en présence d'acide sulfurique on obtient des réactions rougeâtres et bleu indigo. Moslisch (Fresenius, *Zeitschrift. f analyt. Chemie*, 26, 369) mélange un volume de liquide à essayer avec deux gouttes d'une solution alcoolique d'α-naphtol à 15 ou 20 o/o et 2 volumes d'acide sulfurique ; il se produit aussitôt une coloration violette. L'eau donne un précipité bleu-violet. Si l'on prend du thymol au lieu de naphtol, la coloration est d'un beau rouge. Si au lieu d'acide sulfurique on prend de l'acide chlorhydrique concentré il est nécessaire de chauffer (d'après Ihl. Landolt, *Opt. Drehungsv.*, p. 182.

mélange pendant à 1 à 2 jours en l'agitant fréquemment ; on détermine ensuite le poids spécifique de la solution décantée claire, soit à l'aide d'un aréomètre, soit par pesée directe de 100 cm³ du liquide et division du poids trouvé par 100. Afin d'éviter tout calcul, Anthon a dressé une table qui indique la teneur centésimale en matières étrangères connaissant le poids spécifique de la dissolution. Il est nécessaire que la température de celle-ci soit exactement de 15° C. car la table n'est calculée que pour cette température.

TABLE IX

pour la détermination de la pureté du glucose, d'après Anthon.

Poids spécifique de la solution de sucre saturée à + 15°	Teneur du glucose en substance étrangère 0/0	Poids spécifique de la solution de sucre saturée à + 15°	Teneur du glucose en substance étrangère 0/0
1,2060	0	1,2489	23
1,2082	1	1,2506	24
1,2104	2	1,2522	25
1,2125	3	1,2535	26
1,2147	4	1,2548	27
1,2169	5	1,2561	28
1,2189	6	1,2578	29
1,2208	7	1,2587	30
1,2228	8	1,2603	31
1,2247	9	1,2618	32
1,2267	10	1,2633	33
1,2284	11	1,2649	34
1,2300	12	1,2665	35
1,2317	13	1,2680	36
1,2333	14	1,2695	37
1,2350	15	1,2710	38
1,2368	16	1,2725	39
1,2386	17	1,2740	40
1,2404	18	1,2755	41
1,2422	19	1,2770	42
1,2440	20	1,2785	43
1,2456	21	1,2800	44
1,2473	22	1,2815	45

b) Procédé par fermentation. — Depuis quelque temps le glucose a trouvé emploi dans de nombreuses industries pour lesquelles on a surtout intérêt à connaître sa teneur en substances non fermentescibles et en substances fermentescibles.

La teneur en éléments minéraux est facile à déterminer par incinération ; mais pour trouver aussi les substances organiques non fermentescibles il est nécessaire de soumettre l'échantillon à une fermentation directe. Sous l'influence de celle-ci le glucose se dédouble en alcool et acide carbonique ; d'après la perte de poids occasionnée par le dégagement de l'acide carbonique on peut se rendre compte de la quantité de glucose présent. La fermentation s'effectue dans l'un des appareils représentés par les figures 215 et 216. A un échantillon pesé de glucose (environ 5 gr.) on

ajoute un peu d'acide sulfurique ou tartrique et environ 20 cm³ de levure de bière fraîchement lavée et délayée avec de l'eau à l'état de bouillie, claire. L'opération doit être effectuée à une température de 30° C. environ qu'il est facile d'obtenir en plaçant l'appareil dans un bain-marie. Les appareils eux-mêmes n'ont pas besoin d'être décrits.

La vapeur d'eau qui se dégage en même temps que l'acide carbonique est retenue par un tube à chlorure de calcium ou par de l'acide sulfurique. Après la fermentation il faut chauffer le liquide afin de chasser tout l'acide carbonique ; et pour expulser complètement ce dernier il est bon

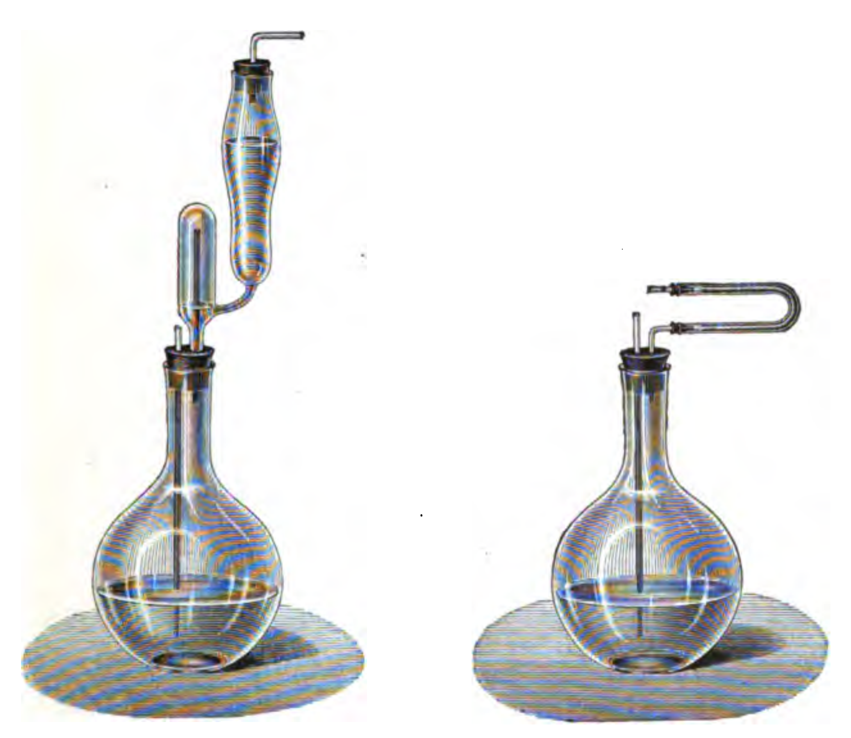


Fig. 215 et 216. — Appareils à fermentation.

de faire passer à travers l'appareil un courant d'air sec. La différence entre les poids de l'appareil avant et après la fermentation donne la quantité d'acide carbonique dégagé.

On peut aussi employer sans inconvénient l'appareil de Wolf et Frésenius qui sert pour le dosage de l'acide carbonique. Si l'on trouve la figure 217 insuffisante pour en faire comprendre le maniement il suffira de se reporter au *Traité d'analyse quantitative*, de Frésenius.

Le dédoublement du glucose par la fermentation peut comme on le sait être représenté par l'équation :

$$C^6H^{12}O^6 = 2CO^2 + 2C^2H^6O.$$

Suivant Bolley, 100 parties de glucose donnent 48,3 parties d'acide carbonique, c'est-à-dire que 1 partie de ce dernier correspond à 2,07 parties de glucose ; mais d'après les expériences de Pasteur il ne se dédouble en alcool et acide carbonique que 95 à 96 o/o du sucre tandis que 4 à 5 o/o se transforment d'une autre manière ; par conséquent 1 partie d'acide carbonique correspond à 2,16 parties de glucose. D'après Dragendorff [1] 100 parties d'acide carbonique équivalent à 204,54 parties de glucose.

Si l'on veut déterminer la teneur en sucre d'après l'alcool formé pendant la fermentation, les appareils à dessiccation sont inutiles ; une fois la fermentation terminée l'alcool est séparé par distillation et dosé dans le liquide distillé (pour les méthodes voir le chapitre « Alcool »). Il est préférable de doser l'alcool car dans la détermination de l'acide carbonique il peut y avoir absorption de grandes quantités de ce gaz.

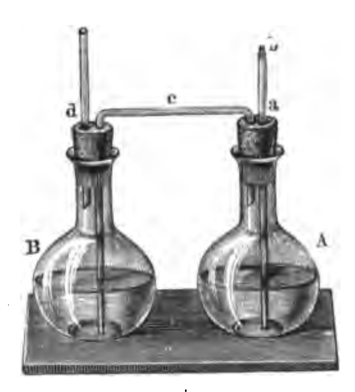


Fig. 217. — Appareil de Wolff et Frésénius.

Dans le glucose on n'admet comme substance fermentescible que le dextrose ; la dextrine est considérée comme non fermentescible. Nous ne devons pas oublier de mentionner que le maltose fermente aussi directement et qu'on en trouve dans la plupart des glucoses du commerce, du moins quand l'inversion de la fécule, lors de la préparation du glucose, n'a pas été complète ou que la transformation a été produite au moyen d'acides très faibles ; mais dans tous les cas le maltose se trouve à côté de la dextrine dans les glucoses et les sirops pour la préparation desquels on a employé le malt. La question de savoir si la dextrine est ou n'est pas fermentescible n'est pas encore résolue ; d'après les recherches de Delbrück (*Landw. Jahrbücher, Suppl.*, 1877, p. 311) la dextrine est fermentescible (mais seulement 80 o/o de celle-ci) lorsque la levure est accompagnée de diastase active (infusion de malt) ; cependant dans les conditions ordinaires et sans addition de malt elle doit être considérée comme non directement fermentescible.

1 Dragendoff, *Anleitung zur quantitativen analyse von Pflanzenstoffen*, Gœttingen, 1882, p. 222.

c) *Procédé de fermentation de* Saare [1] pour le dosage du sucre et de la dextrine.

On pèse 50 gr. de glucose qu'on étend avec de l'eau de façon à obtenir un poids total de 500 gr. et on fait une lecture au moyen du saccharomètre ; on prend 300 gr. du liquide que l'on fait fermenter à 30° C. au moyen de 10 gr. de bonne levure pressée jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de perte de poids, on filtre et on concentre 250 gr. au 1/3, on amène de nouveau le résidu à 250 gr. et on fera une nouvelle lecture avec le saccharomètre. Si les lectures ont été respectivement de 8°2 et 1°2 c'est qu'il y a eu 7,0 o/o de matière qui ont fermenté et la teneur en sucre est de 70 o/o. La teneur en dextrine est de 82 — 70 = 12 o/o.

d) *Dosage du glucose d'après* Fehling. — *Généralités.* — Parmi les nombreuses méthodes proposées pour le dosage du glucose, celle de Fehling a été mise en doute par un grand nombre de chimistes et elle a été l'objet de nombreuses attaques.

Ce fut surtout Soxhlet qui montra la plus vive opposition aux résultats obtenus primitivement par Fehling et par un grand nombre d'autres expérimentateurs, notamment en ce qui concerne le rapport de l'oxyde de cuivre réduit au glucose produisant la réduction, rapport que Fehling considérait comme égal à 10 : 1 (c'est-à-dire qu'un équivalent de glucose peut réduire 10 équivalents d'oxyde de cuivre en oxydule). Soxhlet avait même été conduit à émettre cette opinion qu'un dosage exact du glucose au moyen de la solution alcaline de cuivre n'est pas possible par la méthode pondérale, tandis qu'il ne niait pas l'exactitude du dosage volumétrique. Comme des chimistes distingués, tels que Neubauer, Claus et Landolt, avaient déjà contrôlé la méthode de Fehling et confirmé son exactitude en opérant dans les conditions prescrites par Fehling, cette question revint à l'ordre du jour dès qu'on eut connaissance des recherches de Soxhlet. Ulbricht, Mærcker, Morgen, Behrend, et Allihn ont montré que le pouvoir réducteur du glucose varie avec la quantité de liqueur de Fehling. ajoutée comme l'avait trouvé Soxhlet, mais ils ont aussi montré qu'en observant rigoureusement les prescriptions de Fehling notamment au sujet de la concentration, la proportion d'oxyde de cuivre réduite par le glucose était assez constante et voisine de 10 : 1.

Actuellement cette méthode est la plus employée, mais elle ne donne des résultats exacts que dans le cas de glucose sensiblement pur. Comme la dextrine modifie le pouvoir réducteur du dextrose les résultats seront d'autant moins exacts que la teneur en dextrine sera plus grande. Dans le cas de glucose ou de sirops riches en dextrine, E. Liebben emploie pour cette raison une solution aussi neutre que possible d'acétate de cuivre ; cette solution est réduite par le dextrose mais non par le maltose et la dextrine.

[1] *Kalender für die landw. Gewerbe, Brennerei, Presshefe, Essig und Stærkefabrikation für das Jahr* 1905.

L'analyse par la méthode de FEHLING, peut être effectuée de deux façons différentes : on peut choisir soit le procédé volumétrique, qui consiste à ajouter, dans une solution de cuivre dont la richesse est connue, autant de solution de glucose qu'il en faut pour amener tout l'oxyde à l'état d'oxydule, soit le procédé pondéral, en mélangeant la solution de glucose avec un excès de solution de cuivre, on pèse alors l'oxydule de cuivre séparé tel quel ou après l'avoir réduit à l'état métallique au moyen de l'hydrogène.

Préparation de la liqueur de FEHLING. — Dans 200 cm^3 d'eau environ on dissout 34 gr. 632 de sulfate de cuivre parfaitement pur et desséché à l'air; dans un deuxième vase on dissout 173 gr. de tartrate de sodium et de potassium pur cristallisé (sel de SEIGNETTE), et 125 gr. de potasse dans environ 400 cm^3 d'eau (au lieu de potasse on peut aussi employer 480 cm^3 d'une lessive de potasse de densité 1,14).

On ajoute peu à peu. en agitant, la première solution à la seconde et on étend à 1 litre le liquide bleu foncé; 10 cm^3 de cette dissolution contiennent o gr. 35 de sulfate de cuivre et correspondent à o gr. o5 de glucose anhydre (d'après FEHLING). La solution doit être conservée dans des flacons bien bouchés, parfaitement pleins et placés dans un endroit frais à l'abri de la lumière (ou dans des flacons en verre foncé) parce que sous l'influence de la lumière ou en présence de l'acide carbonique la liqueur s'altère et laisse déposer de l'oxydule de cuivre lorsqu'on la chauffe seule. D'après FEHLING et FRÉSÉNIUS on peut empêcher cette précipitation en ajoutant de nouveau un peu d'alcali; cependant il est préférable, suivant MÆRKER, de conserver les deux solutions séparément, c'est-à-dire de mettre la solution de cuivre et la solution alcaline de sel de SEIGNETTE chacune dans un flacon d'un demi-litre[1]. Dans tous les cas il est bon, avant d'employer la ou les solutions, d'en faire bouillir une petite quantité (10 cm^3 dilué avec 40 cm^3 d'eau) dans une capsule pendant quelques minutes, et de ne s'en servir que s'il ne se dépose pas de protoxyde de cuivre. Le titre de la liqueur est déterminé avec du glucose pur.

Dosage du glucose et de la dextrine d'après E. LIEBEN[2]. — La solution d'acétate de cuivre doit contenir environ 15 gr 86 de cuivre par litre; pour déterminer sa teneur en cuivre on en fait bouillir une quantité connue avec un excès de solution de glucose ; l'oxydule de cuivre est rassemblé sur un filtre d'amiante, réduit et pesé. Pour effectuer le dosage on introduit 100 cm^3 exactement de solution d'acétate de cuivre dans des flacons pouvant être bien bouchés, on ajoute 25 ou 50 cm^3 d'une solution de glucose renfermant 20 gr. de glucose ou de sirop par litre. Les flacons sont bouchés hermétiquement et on laisse digérer deux jours à 45° C. Le dextrose réduit une quantité équivalente d'acétate de cuivre tandis que la dextrine n'a pas d'action. Lorsque la réduction est achevée on détermine sur une partie aliquote du liquide la quantité de cuivre qu'il renferme

[1] SOXHLET conseille de préparer immédiatement avant chaque expérience la solution alcaline de sel de SEIGNETTE.

[2] BERSCH, *Stærkezucker, Leipzig*, 1901.

encore en la faisant bouillir avec un excès de solution de glucose et en ajoutant une certaine quantité de solution alcaline de sel de SEIGNETTE. On emploie 45 cm³ de solution de sel de SEIGNETTE et 40 cm³ de solution de glucose à 1 o/o ; l'oxydule précipité est déterminé par l'un des procédés habituels. De la différence entre la teneur primitive en cuivre de la solution d'acétate et la teneur trouvée après l'action du glucose, on peut à l'aide des tables d'ALLIHN calculer la quantité de dextrose contenue dans le glucose ou le sirop.

Pour doser la dextrine il est nécessaire de la transformer d'abord en dextrose. A cet effet on dissout 5 gr. de glucose ou de sirop dans 400 cm³ d'eau, on ajoute 40 cm³ d'acide chlorhydrique de densité 1,125 et on chauffe une heure au bain-marie bouillant; on refroidit alors rapidement, on neutralise si c'est nécessaire avec de la lessive de soude, on étend à 500 cm³ et on dose le glucose contenu dans 25 cm³ de cette solution. De cette quantité totale on retranche le glucose, qui était réellement contenu et qu'on avait précédemment déterminé par la méthode de LIEBEN. Pour avoir la dextrine il suffit de multiplier la différence obtenue par le facteur 0,9.

Préparation du glucose pur. — Afin d'obtenir du glucose pur anhydre, SOXHLET [1] a indiqué le procédé suivant qui permet d'en obtenir de grandes quantités.

On prépare d'abord une petite quantité de glucose anhydre qui lors de la préparation de la masse principale sert pour provoquer la cristallisation. A cet effet on chauffe au bain-marie, à 45°, un mélange de 500 cm³ d'alcool à 90 o/o et de 20 cm³ d'acide chlorhydrique fumant et l'on introduit dans ce liquide, en quatre ou cinq fois, 160 gr. de sucre de canne pur en poudre. Au bout de deux heures et en agitant avec soin la masse, le sucre de canne est dissous et transformé en sucre inverti. On abandonne le liquide à lui-même en ayant soin de l'agiter vivement et souvent dès qu'il commence à se former des cristaux de glucose (au bout de six à huit jours). Un ou deux jours après il s'est déposé dans le liquide devenu jaune une quantité plus grande (environ 10 gr.) de glucose pulvérulent que l'on sépare de l'eau mère par filtration et essorage. Pour préparer la quantité principale de glucose on chauffe à 45° au bain-marie, dans une grande éprouvette en verre, un mélange de 12 litres d'alcool à 90 o/o et de 480 cm³ d'acide chlorhydrique fumant ; on agite continuellement et on y introduit en plusieurs fois 4 kg. de sucre raffiné en poudre, en faisant attention à ce que, pendant toute la durée de l'expérience, la température ne dépasse pas 50° C. Au bout de deux heures le sucre est dissous et inverti, et la solution est devenue incolore. On laisse refroidir le liquide, on y introduit le glucose anhydre préparé comme il a été dit et on agite vivement aussi souvent que possible. Au bout de quelques heures on commence à apercevoir une poudre fine et blanche qui se sépare et au bout de douze heures, 70 à 80 o/o de la quantité extractible ont cristallisé.

[1] *Journ. f. prakt. Chem.*, 1880. nos 7 et 8.

On laisse encore reposer vingt-quatre heures, puis on filtre, on essore les cristaux et on les lave avec de l'alcool à 90 o/o jusq'uà ce qu'un échantillon ne donne plus la réaction du chlore en solution concentrée. On déplace l'alcool hydraté par de l'alcool absolu et on dessèche le sucre à une douce chaleur

Le glucose ainsi préparé n'étant pas encore complètement pur on le soumet, d'après le procédé Soxhlet, à une nouvelle cristallisation dans l'alcool méthylique. On prend l'alcool méthylique commercial le plus pur, et, afin de le purifier encore, on le mélange avec 1/5 de son poids d'eau, on agite bien et on distille au bain-marie; on n'emploie que les quatre premiers cinquièmes du distillat; leur poids spécifique est en général de 0,810 à 20° C.

On fait bouillir pendant 5 à 10 minutes environ le glucose pulvérulent préparé, comme on l'a dit plus haut, avec de l'alcool méthylique ainsi purifié, on filtre et on refroidit la solution rapidement; celle-ci se trouble immédiatement par refroidissement en formant des aiguilles cristallines sans qu'il se sépare de glucose sous forme de sirop. Si l'on agite la solution de temps en temps, la formation des cristaux augmente rapidement, et au bout de 24 heures la majeure partie du glucose a cristallisé.

Pour obtenir des dépôts bien cristallisés, il faut, d'après Soxhlet, faire bouillir pendant 10 à 15 minutes environ un excès de glucose avec de l'alcool méthylique amené par addition d'eau (environ 1/20 du volume) à la densité de 0,825 à 20° C., on filtre et on abandonne la solution au repos pendant six semaines.

Si l'on dissout du glucose hydraté cristallisé dans de l'alcool méthylique, il ne cristallise également que du glucose anhydre, tandis que Soxhlet n'a pas pu réussir à faire cristalliser dans l'alcool méthylique du glucose impur du commerce bien qu'il se dissolve en toutes proportions dans l'alcool méthylique bouillant.

Soxhlet opérant avec du glucose pur a trouvé que 0 gr. 5 de glucose en solution à 1 o/o correspond à 105 cm³ 2 de liqueur de Fehling non étendue ; 0 gr. 5 de glucose en solution à 1 o/o correspond à 101 cm³ 3 de solution de Fehling étendue de 4 volumes d'eau ; par suite, le rapport entre la quantité de glucose et celle d'oxyde de cuivre réduit varie entre 1 : 10,5 et 1 : 10,11. La dilution de la solution de cuivre et de la solution de sucre diminue le pouvoir réducteur; un excès de cuivre l'augmente.

Fixation du titre. — On chauffe à l'ébullition, dans une capsule profonde, 100 cm³ de liqueur de Fehling (ou 50 cm³ de la solution de cuivre et 50 cm³ de la solution de sel de Seignette si ces deux dissolutions sont conservées séparément). Dans cette solution bouillante, à l'aide d'une pipette on fait couler, en agitant continuellement, 50 cm³

[1] Pour la recherche du cuivre dans le liquide filtré la réaction du ferrocyanure de potassium est la plus sûre et la plus sensible ; on peut encore déceler sa présence dans une solution ne contenant que 0 cm³ 2 de liqueur de Fehling pour 400 cm³ d'eau.

d'une solution de glucose à 1 o/o (1 gr. de glucose dans 100 cm^3) préparé d'avance; on fait bouillir deux minutes et on verse tout le liquide sur un grand filtre à plis. On sursature avec de l'acide acétique un échantillon du filtrat et on recherche le cuivre par le ferrocyanure de potassium [1]. Si le liquide filtré renferme du cuivre, il faut faire une nouvelle expérience avec moins de solution de cuivre et la même quantité de sucre; on continue ces expériences jusqu'à ce qu'on ait trouvé deux quantités de solution de cuivre ne différant l'une de l'autre que de 0 cm^3 1 et dont l'une donne un liquide filtré contenant encore du cuivre, l'autre un liquide filtré n'en contenant pas. On peut alors considérer la moyenne comme la quantité de solution de cuivre exactement suffisante pour la décomposition de la quantité de sucre. Si, par exemple, on a obtenu avec 50 cm^3 de solution de sucre à 1 o/o, en employant 50 cm^3 4 de solution de cuivre et 50 cm^3 4 de solution alcaline de sel de SEIGNETTE, un liquide filtré exempt de cuivre et si 50 cm^3 5 de solution de cuivre ont donné un liquide filtré contenant du cuivre, la moyenne sera 50 cm^3, 45 c'est-à-dire que 50 cm^3 d'une solution de glucose à 1 o/o pourront décomposer 100 cm^3 9 de liqueur de FEHLING. On peut contrôler l'expérience en renversant l'opération, c'est-à-dire en traitant la liqueur de FEHLING — 100 cm^3 — avec des quantités variables de sucre et en essayant le liquide filtré au ferrocyanure de potassium.

On peut aussi de cette façon fixer le titre de la liqueur de FEHLING avec une solution de sucre à 1 1/2 o/o de même qu'avec la liqueur étendue de 1, 2, 3 ou 4 volumes d'eau.

Nous ferons encore remarquer que le rapport entre la quantité de la solution de FEHLING réduite et la quantité de sucre n'est pas constante, mais qu'il varie avec la concentration et la quantité du réactif et de la solution de sucre; le titre est purement empirique et il ne convient que dans les conditions où l'expérience a été effectuée.

Pratique de l'analyse. — **Méthode volumétrique.** — S'il s'agit de déterminer la teneur en sucre d'un glucose, il faut opérer dans les conditions où a été fixé le titre de la liqueur. On commence donc par préparer une solution de glucose et, dans cette solution, on détermine par une expérience préliminaire avec la liqueur de FEHLING, la teneur en glucose anhydre. Cela fait, on prépare une solution de sucre à 1 o/o dont on ajoute des quantités variables à 50 cm^3 de liqueur de FEHLING, on fait bouillir deux minutes et on essaie le liquide filtré avec le ferrocyanure de potassium. La moyenne de deux expériences dont l'une a donné un liquide filtré exempt de cuivre et l'autre un liquide en contenant encore donne le résultat exact. La liqueur de FEHLING est employée non étendue ou étendue avec 1, 2, 3, etc., volumes d'eau suivant la manière dont on a procédé pour la détermination du titre.

Comme avec les liquides colorés, il est difficile d'effectuer la réaction du cuivre avec le ferrocyanure de potassium et, comme la réaction avec l'hydrogène sulfuré donne encore de plus mauvais résultats, SOXHLET procède de la façon suivante :

On fait bouillir dans un verre pendant une minute environ le liquide filtré avec quelques gouttes de la solution de sucre, et on laisse reposer pendant 3 à 4 minutes. On décante ensuite le liquide contenu dans le verre et on essuie le fond de ce dernier avec un morceau de papier à filtrer blanc enroulé autour d'un agitateur. Si la solution renfermait encore du cuivre, celui-ci est séparé par l'ébullition avec la solution de sucre sous forme d'oxydule et il colore le papier en rouge, car pendant que le liquide était abandonné au repos, il s'est rassemblé au fond du vase. De plus grandes quantités de cuivre donnent sur les parois et le fond du verre un enduit rouge facilement et sûrement reconnaissable.

Le titrage avec la liqueur de Fehling effectué comme il vient d'être dit, donne des résultats très exacts ; d'après Soxhlet, les valeurs trouvées ne doivent pas différer de plus de ± 0,2 o/o des valeurs calculées.

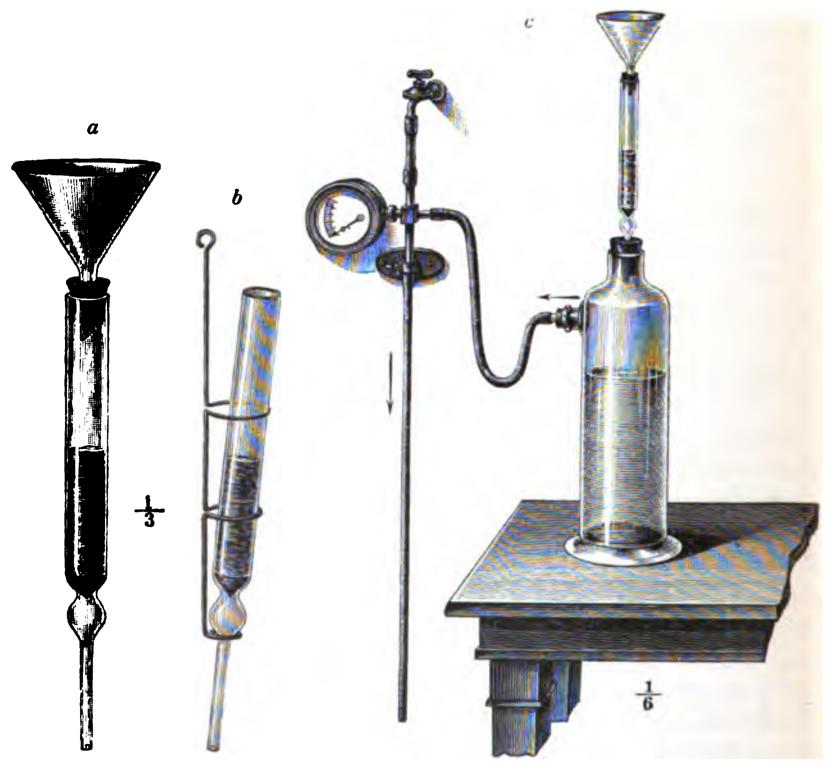


Fig. 218. — Filtre à amiante.

Méthode pondérale. — Cette méthode a été étudiée avec soin par différents expérimentateurs. D'après les travaux de Soxhlet [1], tous les anciens modes opératoires donnent lieu à des erreurs plus ou moins grandes.

[1] *Journ. f. prakt. Chem.*, 1880, nos 7 et 8.

Autrefois, lorsque le mélange de sucre et de liqueur de Fehling avait été porté à l'ébullition pendant 2 minutes, on filtrait rapidement sur un double filtre à aspiration. Le précipité lavé était calciné dans un creuset de Rose avec le cuivre jusqu'à incinération de ce dernier et finalement réduit dans un courant d'hydrogène ; le cuivre ainsi obtenu était ensuite pesé. Mais la méthode est inexacte, car la solution de Fehling employée en excès ne peut pas être complètement éliminée du filtre par lavage ; le résultat est par suite trop élevé et nécessite une correction. D'après Mærcker, il faut retrancher du cuivre pesé 0 gr. 0004 à 0 gr. 0014, si on a employé 10 à 40 cm³ de liqueur de Fehling ; d'après Soxhlet, avec 200 à 400 cm³, il faut retrancher 0 gr. 020, tandis que Holdefleiss conseille de déduire 0 gr. 005, y compris les cendres du filtre.

On évite complètement cette erreur si, d'après la méthode de Soxhlet, on emploie de l'amiante au lieu de papier pour la filtration et si l'on effectue la réduction dans le tube à amiante où la filtration a été faite. Pour cette expérience, Soxhlet se sert d'un petit tube à chlorure de calcium droit (longueur environ 120 mm., diamètre intérieur environ 13 mm.) dont la boule est à moitié remplie de fibres d'amiante pas trop molles, placées aussi transversalement que possible. On se sert également d'un filtre à amiante formé d'un tube d'environ 20 mm. de diamètre intérieur, de 120 mm. de longueur et terminé par un tube soudé plus étroit (fig. 218, *a*, *b*, *c*).

Dans le tube, on introduit d'abord un peu de coton de verre, puis on le relie à une trompe aspirante ou à un flacon aspirateur (fig. 218) ; on verse dans le tube de l'amiante calciné délayé dans de l'eau et complètement désagrégé [1], de façon à ce qu'elle se répartisse uniformément et que l'eau filtre avec la vitesse voulue.

Le tube et l'amiante lavés sont alors desséchés et pesés ; pour faciliter l'opération on se sert d'un support en fil de nickel que l'on peut suspendre au crochet d'une balance, fig. 218 *b* ; on réunit alors le tube avec la trompe et à l'aide d'un entonnoir on verse le liquide avec le précipité ; après avoir lavé l'oxydule de cuivre à l'eau chaude puis à l'alcool et à l'éther, on place le tube 15 minutes dans une étuve à 110° et on réduit enfin l'oxydule dans un courant d'hydrogène en le chauffant avec une petite flamme ; on laisse refroidir dans le courant d'hydrogène, on chasse ce dernier par de l'air et on pèse le cuivre métallique. Pour peser le tube à nouveau en vue d'une nouvelle opération le mieux est de dissoudre le cuivre au moyen de quelques gouttes d'acide azotique concentré, de laver à l'eau puis à l'alcool éthéré. Le tube peut alors servir pour un nombre presque illimité de dosages. Lorsque la filtration ne se fait plus

[1] Tous les amiantes ne conviennent pas pour garnir le tube car beaucoup d'entre eux subissent une perte de poids (souvent 10 mmgr. et plus) par la filtration de la liqueur l'acide alcaline de Fehling et la dissolution du cuivre dans l'acide azotique ; c'est pourquoi il est nécessaire d'essayer à ce sujet chaque tube avant l'emploi et de se procurer de l'amiante convenable.

aussi bien, on enlève l'amiante, on élimine les parties fines par lavage et on garnit à nouveau le tube avec le même amiante.

Souvent aussi, on emploie du papier à filtrer pour la séparation de l'oxydule du cuivre Mais comme celui-ci retient une certaine quantité de cuivre non réduit il faut faire de temps en temps une expérience sans solution de sucre et déduire le poids du cuivre obtenu ainsi (environ 2 mgr.). On opère alors la réduction dans un creuset en platine, muni d'un couvercle perforé et d'un tube de porcelaine. Au lieu de réduire l'oxydule de cuivre par l'hydrogène on a indiqué toute une série d'autres procédés pour déterminer la quantité de cuivre correspondante.

Bolm oxyde l'oxydule rassemblé dans le tube à l'aide d'un courant d'air

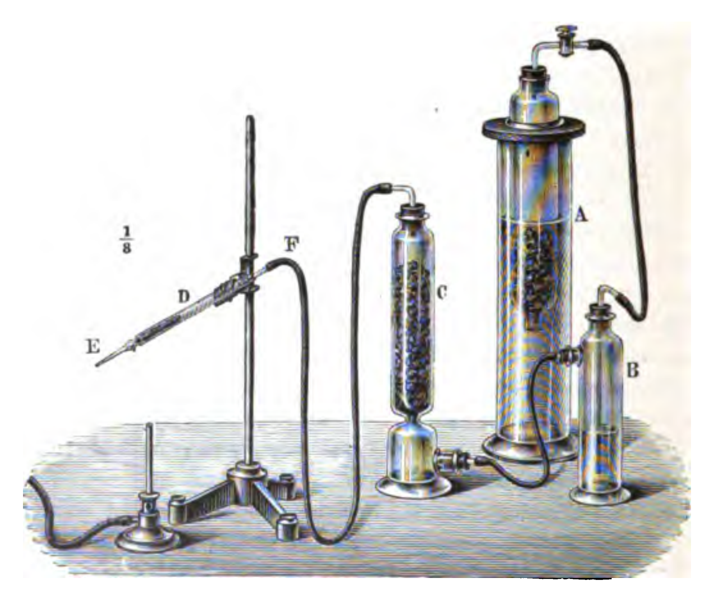


Fig. 219. — Appareil spécial pour la réduction de l'oxydule de cuivre.

sec en chauffant modérément ; on pèse ainsi de l'oxyde de cuivre[1]. Bruhns réduit dans une capsule de platine par l'alcool méthylique l'oxydule de cuivre rassemblé sur le filtre[2]. Formanek dissout le précipité dans de l'acide chlorhydrique à 30 o/o et réduit par un courant électrique dans la capsule de platine après addition d'ammoniaque et de nitrate d'ammoniaque[3]. Muller (Brunswick), introduit le filtre dans une solution d'alun de fer et d'ammoniaque acidifiée par l'acide sulfurique et titre avec une solution de permanganate de potassium (4 gr. 98 dans 100 cm³) [4]. D'après Saare cette méthode exécutée rapidement donne de bons résultats et est indiquée spécialement pour les laboratoires des usines. Elle est encore plus exacte si l'on ajoute rapidement un excès de perman-

[1] *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm.*, 1899, p. 689.
[2] *Zeitschr. f. œffentl. Chemie*, 1897, 3, 573.
[3] *Zeitschrift f. Unters. d. Nahr. u. Genussm.*, 1898, p. 320.
[4] *Wochenschrift. f. Braueri*, 1901, p. 15.

granate et que l'on détermine cet excès avec une solution décinormale d'acide oxalique. D'après le poids de cuivre ainsi déterminé on obtient la quantité de dextrose correspondant en se servant de la table d'ALLIHN[1]. FRÜHLING et SCHULTZ décrivent dans leur instruction pour l'analyse des matières premières utilisées en sucrerie (Brunswick, Vieweg, 1885, page 95) un apareil spécial pour la réduction (fig. 219). Il se compose des parties suivantes : A générateur d'hydrogène, B flacon laveur à eau, C éprouvette desséchante à chlorure de sodium, D filtre contenant l'oxydule de cuivre.

HOLDEFLEISS[2] a proposé de peser le cuivre à l'état d'oxyde ; à cet effet les cendres du filtre et l'oxydule de cuivre sont humectés dans le creuset avec de l'acide azotique, et l'azotate de cuivre formé est décomposé lentement et avec précaution. SOXHLET pense que de cette manière on ne doit pas obtenir de résultats exacts car l'azotate de cuivre basique obtenu devrait se sublimer à 250°[3].

Comme le dosage pondéral du glucose avec la liqueur de FEHLING donne des résultats plus élevés que la méthode volumétrique, le pouvoir réducteur étant plus grand en présence d'un excès de cuivre, toutes les expériences doivent être effectuées exactement dans les mêmes conditions. MÆRCKER, BEHREND et MORGEN[4], et plus tard ALLIHN[5] ont tenu compte de ce fait en opérant par la méthode pondérale. On emploiera donc toujours une égale quantité de liqueur de FEHLING, on l'étendra toujours avec un volume d'eau déterminé, on fera bouillir et on ajoutera au liquide en pleine ébullition une même quantité de solution de sucre ne contenant pas plus de 1 o/o de sucre, on fera bouillir pendant 2 minutes et on filtrera comme il a été dit précédemment (On emploiera par exemple 60 cm³ de liqueur de FEHLING ou 30 cm³ de solution de sel de SEIGNETTE et 30 cm³ de solution de cuivre, 60 cm³ d'eau et 25 cm³ de solution de sucre). Si on fait agir des quantités variables de sucre sur une quantité toujours constante de liqueur de FEHLING, et si on porte les valeurs ainsi obtenues pour chaque quantité de sucre employée dans un système de coordonnée, on obtient une courbe qui représente graphiquement le rapport entre la quantité de cuivre réduit et celle du sucre produisant la réduction. Cette courbe est déterminée par l'équation générale

$$y = a + bx + cx^2$$

à l'aide de laquelle on peut calculer les constantes a, b et c.

MÆRCKER, BEHREND et MORGEN ont déterminé directement de cette façon trois points et ALLIHN a déterminé onze points de la courbe. MÆRCKER a porté les valeurs trouvées sur un papier divisé en millimètres, les points ont été réunis par des lignes et le résultat de l'analyse était déduit direc-

[1] MÆRCKER-DELBRUCK. *Spiritusfabrikation*. Berlin, 1903, p. 123.
[2] HOLDEFLEISS. *Landwirtschaftliche Jahrbücher*, 1877, suppl.
[3] D'un autre côté ce phénomène n'a pas été confirmé depuis.
[4] *Chemisches Centralblatt*, 1878, p. 584.
[5] SCHEIBLER. *Neue Zeitschrift für Rübenzucker industrie*, 3. 230.

TABLE X

Table d'Allihn

Cuivre mg	Glucose mg	Cuivre mg	Glucose mg	Cuivre mg	Glucose mg
10	6,1	59	30,3	108	55,0
11	6,6	60	30,8	109	55,5
12	7,1	61	31,3	110	56,0
13	7,6	62	31,8	111	56,5
14	8,1	63	32,3	112	57,0
15	8,6	64	32,8	113	57,5
16	9,0	65	33,3	114	58,0
17	9,5	66	33,8	115	58,6
18	10,0	67	34,3	116	59,1
19	10,5	68	34,8	117	59,6
20	11,0	69	35,3	118	60,1
21	11,5	70	35,8	119	60,6
22	12,0	71	36,3	120	61,1
23	12,5	72	36,8	121	61,6
24	13,0	73	37,3	122	62,1
25	13,5	74	37,8	123	62,6
26	14,0	75	38,3	124	63,1
27	14,5	76	38,8	125	63,7
28	15,0	77	39,3	126	64,2
29	15,5	78	39,8	127	64,7
30	16,0	79	40,3	128	65,2
31	16,5	80	40,8	129	65,7
32	17,0	81	41,3	130	66,2
33	17,5	82	41,8	131	66,7
34	18,0	83	42,3	132	67,2
35	18,5	84	42,8	133	67,7
36	18,9	85	43,4	134	68,2
37	19,4	86	43,9	135	68,8
38	19,9	87	44,4	136	69,3
39	20,4	88	44,9	137	69,8
40	20,9	89	45,4	138	70,3
41	21,4	90	45,9	139	70,8
42	21,9	91	46,4	140	71,3
43	22,4	92	46,9	141	71,8
44	22,9	93	47,4	142	72,3
45	23,4	94	47,9	143	72,9
46	23,9	95	48,4	144	73,4
47	24,4	96	48,9	145	73,9
48	24,9	97	49,4	146	74,4
49	25,4	98	49,9	147	74,9
50	25,9	99	50,4	148	75,5
51	26,4	100	50,9	149	76,0
52	26,9	101	51,4	150	76,5
53	27,4	102	51,9	151	77,0
54	27,9	103	52,4	152	77,5
55	28,4	104	52,9	153	78,1
56	28,8	105	53,5	154	78,6
57	29,3	106	54,0	155	79,1
58	29,8	107	54,5	156	79,6

Table d'Allihn (*Suite*)

Cuivre mg	Glucose mg	Cuivre mg	Glucose mg	Cuivre mg	Glucose mg
157	80,1	208	106,8	259	134,1
158	80,7	209	107,4	260	134,6
159	81,2	210	107,9	261	135,1
160	81,7	211	108,4	262	135,7
161	82,2	212	108,9	263	136,2
162	82,7	213	109,5	264	136,8
163	83,3	214	110,0	265	137,3
164	83,8	215	110,6	266	137,8
165	84,4	216	111,1	267	138,4
166	84,8	217	111,6	268	138,9
167	85,3	218	112,1	269	139,5
168	85,9	219	112,7	270	140,0
169	86,3	220	113,2	271	140,6
170	86,9	221	113,7	272	141,1
171	87,4	222	114,3	273	141,7
172	87,9	223	114,8	274	142,2
173	88,5	224	115,3	275	142,8
174	89,0	225	115,9	276	143,3
175	89,5	226	116,4	277	143,9
176	90,0	227	116,9	278	144,4
177	90,5	228	117,4	279	145,0
178	91,1	229	118,0	280	145,5
179	91,6	230	118,5	281	146,1
180	92,1	231	119,0	282	146,6
181	92,6	232	119,6	283	147,2
182	93,1	233	120,1	284	147,7
183	93,7	234	120,7	285	148,3
184	94,2	235	121,2	286	148,8
185	94,7	236	121,7	287	149,4
186	95,2	237	122,3	288	149,9
187	95,7	238	122,8	289	150,5
188	96,3	239	123,4	290	151,0
189	96,8	240	123,9	291	151,6
190	97,3	241	124,4	292	152,1
191	97,8	242	125,0	293	152,7
192	98,4	243	125,5	294	153,2
193	98,9	244	126,0	295	153,8
194	99,4	245	126,6	296	154,3
195	100,0	246	127,1	297	154,9
196	100,5	247	127,6	298	155,4
197	101,0	248	128,1	299	156,0
198	101,5	249	128,7	300	156,5
199	102,0	250	129,2	301	157,1
200	102,6	251	129,7	302	157,6
201	103,1	252	130,3	303	158,2
202	103,7	253	130,8	304	158,7
203	104,2	254	131,4	305	159,3
204	104,7	255	131,9	306	159,8
205	105,3	256	132,4	307	160,4
206	105,8	257	133,0	308	160,9
207	106,3	258	133,5	309	161,5

Table d'Allihn (*Suite*)

Cuivre mg	Glucose mg	Cuivre mg	Glucose mg	Cuivre mg	Glucose mg
310	162,0	361	190,6	412	220,4
311	162,6	362	191,1	413	221,0
312	163,1	363	191,7	414	221,6
313	163,7	364	192,3	415	222,2
314	164,2	365	192,9	416	222,8
315	164,8	366	193,4	417	223,3
316	165,3	367	194,0	418	223,9
317	165,9	368	194,6	419	224,5
318	166,4	369	195,1	420	225,1
319	167,0	370	196,3	421	225,7
320	167,5	371	196,8	422	226,3
321	168,1	372	197,4	423	226,9
322	168,6	373	198,0	424	227,5
323	169,2	374	198,6	425	228,0
324	169,7	375	199,1	426	228,6
325	170,3	376	199,7	427	229,2
326	170,9	377	200,3	428	229,8
327	171,4	378	200,8	429	230,4
328	172,0	379	201,4	430	231,0
329	172,5	380	202,0	431	231,6
330	173,1	381	202,5	432	232,2
331	173,7	382	203,1	433	232,8
332	174,2	383	203,7	434	233,4
333	174,8	384	204,3	435	233,9
334	175,3	385	204,8	436	234,5
335	175,9	386	205,4	437	235,1
336	176,5	387	206,0	438	235,7
337	177,0	388	206,5	439	236,3
338	177,6	389	207,1	440	236,9
339	178,1	390	207,7	441	237,5
340	178,7	391	208,3	442	238,1
341	179,3	392	208,8	443	238,7
342	179,8	393	209,4	444	239,3
343	180,4	394	210,0	445	239,8
344	180,9	395	210,6	446	240,4
345	181,5	396	211,2	447	241,0
346	182,1	397	211,7	448	241,6
347	182,6	398	212,3	449	242,2
348	183,2	399	212,9	450	242,8
349	183,7	400	213,5	451	243,4
350	184,3	401	214,1	452	244,0
351	184,9	402	214,6	453	244,6
352	185,4	403	215,2	454	245,2
353	186,0	404	215,8	455	245,7
354	186,6	405	216,4	456	246,3
355	187,2	406	217,0	457	246,9
356	187,7	407	217,5	458	247,5
357	188,3	408	218,1	459	248,1
358	188,9	409	218,7	460	248,7
359	189,4	410	219,3	461	249,3
360	190,0	411	219,9	462	249,9

tement des courbes ainsi obtenues. Allihn a dressé une table très complète qui donne directement les quantités de glucose correspondant aux quantités de cuivre trouvées (dans cette table on a calculé toute les valeurs de x correspondant à toute les valeurs de y comprises entre 10 et 462 mgr. de cuivre).

Nous devons encore faire remarquer que les glucoses du commerce ont une composition très variable, et que lorsque le dosage est effectué avec la liqueur de Fehling, les résultats sont d'autant plus élevés que les sucres essayés sont plus riches en dextrine et en maltose. Comme on l'a déjà dit précédemment, presque tous les glucoses, suivant la méthode à l'aide de laquelle ils ont été préparés, renferment plus ou moins de maltose surtout lorsque l'inversion de la fécule a été produite avec des quantités insuffisantes d'acides ou des acides très étendus. Comme ce sucre, qui se classe entre la dextrine et le dextrose, réduit également la liqueur de Fehling, il en résulte qu'il est également calculé comme glucose bien que son pouvoir réducteur ne soit égal qu'aux 2/3 de celui du dextrose (d'après Mærcker 100 p. de maltose sec se réduisent 147 p. d'oxyde de cuivre, tandis que 100 p. de dextrose en réduisent 220,5 p.). Jusqu'à présent, on ne connaît pas de méthodes satisfaisantes pour séparer le maltose du dextrose. Relativement aux recherches de Soxhlet, sur le pouvoir réducteur du maltose nous renvoyons au mémoire original (*Journ. f. prakt. Chem.*, 1880, nos 7 et 8).

La dextrine qui se trouve quelquefois, en quantités assez grandes dans le glucose est pour ainsi dire sans influence sur la liqueur de Fehling lorsque l'ébullition est de peu de durée, de sorte qu'elle peut être considérée comme dépourvue de pouvoir réducteur direct. Mais par une ébullition prolongée avec la liqueur de Fehling la dextrine devient réductrice. D'après Salomon [1] en présence de dextrine les nombres trouvés pour le dextrose sont tantôt trop faibles tantôt trop élevés même si la dextrine n'est pas réductrice elle-même (Voir aussi « Dextrine ».)

Modifications de la méthode de Fehling.— On a indiqué de nombreuses méthodes pour éviter de transformer l'oxydule de cuivre en oxyde par l'acide azotique ou de le peser sous forme métallique.

Schwartz [2] et Mohr [3] ont proposé d'oxyder l'oxydule de cuivre par le sulfate ferrique et de titrer ensuite au permanganate le sulfate ferreux ainsi formé. 100 de glucose correspondent à 198,2 d'oxydule de cuivre ou à 155,5 de fer. Perrot [4] dissout l'oxydule dans l'acide azotique et titre au moyen de cyanure de potassium, mais Ulbricht [5] fait remarquer que cette méthode ne peut donner des résultats satisfaisants que si l'on opère avec des quantités égales d'acide azotique, avec une dilution finale identique et avec une solution de cyanure de même concentration. D'après

[1] *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, 14, 2711.
[2] *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, 84, 84.
[3] *Zeitschrift. f. analyt. Chem.*, 12, 296.
[4] *Ber d. deutsch. chem. Ges.*, 9, 19.
[5] *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, 10, 128.

JEAN[1] l'oxydule est dissous dans l'acide chlorhydrique, la solution est rendue fortement alcaline et ensuite versée dans une solution ammoniacale de nitrate d'argent, 1 partie d'argent correspondrait à 0,2 parties de dextrose. Si l'on opère par l'une quelconque de ces méthodes, il ne faut pas omettre de laver à l'eau bouillante comme on l'a dit précédemment et de filtrer les liqueurs bouillantes car l'oxydule de cuivre précipité se convertit peu à peu en oxyde qui se dissous sous forme de sel. WEIL[2] a proposé au lieu de doser l'oxydule de cuivre réduit, de titrer avec une solution de protochlorure d'étain l'oxyde de cuivre non réduit de la liqueur de FEHLING en excès. Mais d'après les recherches de SOXHLET, toutes ces méthodes doivent donner des résultats erronés, car dans toutes on admet que 1 partie de glucose réduit 10 parties d'oxydule de cuivre et que ce rapport est constant et indépendant de la quantité et de la dilution du réactif. D'après DAGENER[3] la raison de l'incertitude de la réduction avec la liqueur de FEHLING doit résider principalement dans la nature des combinaisons réductrices d'oxyde de cuivre. A cet effet Dagener donne la composition d'une solution alcaline de cuivre qui doit posséder un pouvoir réducteur constant même pour les quantités de sucre les plus variables : on dissout 80 gr. 2 de tartrate de cuivre dans 400 cm³ de lessive de soude normale (= 16 gr. d'hydrate de sodium et on étend au 1/2 litre.

Dans ces conditions 1 molécule de dextrose doit réduire constamment 6 molécules d'oxyde de cuivre. La durée de l'ébullition peut atteindre 30 minutes et la détermination de l'oxydule est effectuée comme l'ont indiqué SOXHLET et ALLIHN. La liqueur ne convient pas pour les dosages titrimétriques. Les indications de DAGENER ne sont pas restés sans contradiction et on doit en attendre la confirmation.

La liqueur de FEHLING étant facilement altérable on a essayé aussi, mais avec peu de succès, d'en modifier la composition. LŒWE[4] remplace l'acide tartrique dans la liqueur de FEHLING par la glycérine ; SOLDAINI[5] se sert d'une solution de 15 gr. de carbonate de cuivre précipité et de 416 gr. de bicarbonate de potasse dans 1.400 cm³ d'eau ; PELLET[6] prend 68 gr. 7 de sulfate de cuivre, 200 gr. de sel de SEIGNETTE, 100 gr. de carbonate de soude sec et 687 gr. de sel ammoniac et la quantité d'eau suffisante pour faire un litre de liqueur[7].

[Pour la réduction du glucose et la pesée de l'oxyde de cuivre, voir au chapitre XXII, p. 259 la méthode de H. PELLET].

e) Autres méthodes de dosage du glucose. — Parmi les autres métho-

[1] *Compt. rend.*, 73, 1397.
[2] *Zeitschr. f. anal. Chem.*, 11, 284.
[3] *Zeitschr. d. Vereins fur Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches.*, 31, 349.
[4] *Zeitsch. f. anal. Chem.*, 9, 20.
[5] *Ber d. deutsch. chem. Ges.*, 9, 1126
[6] *Journal des fabricants de sucre*, 19, 12.
[7] Le titre de cette solution varie suivant la concentration entre 0 gr. 0526 et 0 gr. 0561 de dextrose pour 10 cm³; PELLET conseille aussi lorsqu'on a affaire à des solutions incolores de ne pas filtrer l'oxydule de cuivre précipité mais de le dissoudre en ajoutant de l'acide chlorhydrique bouillant et de doser l'excès de cuivre de la solution bleue par titrage au chlorure d'étain.

des dans lesquelles le réactif employé n'est pas une solution de cuivre nous mentionnerons brièvement la méthode par le ferricyanure de potassium. Cette méthode décrite par GENTELE[1] et modifié par STAHLSCHMIDT[2] repose sur la réduction d'une solution alcaline de ferricyannure de potassium (10 gr. 980 sont équivalents à 1 gr. de dextrose). D'après les indications de plusieurs chimistes les résultats ne sont pas exacts car la réaction finale constituée par l'apparition d'une coloration jaune vert persistante n'est pas suffisamment nette (STAMMER). KNAPP[3] s'est servi comme liqueur titrée d'une solution de mercure (10 gr. de cyanure de mercure, 100 cm³ de lessive de soude de densité 1,45 et eau suffisante pour faire un litre) et de sulfure d'ammonium comme indicateur de la précipitation complète du mercure. PILLITZ[4] a obtenu avec cette méthode des résultats très exacts ; cependant plus tard SACHSSE et BRUMME[5] ont démontré l'inexactitude de la réaction finale en se servant comme indicateur d'une solution alcaline de sel d'étain ; ces chimistes ont proposé une nouvelle liqueur 18 gr. d'iodure de mercure, 25 gr. d'iodure de potassium dissous dans une quantité d'eau suffisante pour faire un litre) 40 cm³ de cette solution correspondent à 0 gr. 134 de dextrose.

La solution alcaline de protoxyde d'étain mentionnée plus haut sert d'indicateur ; on la prépare en sursaturant la solution du sel d'étain commercial avec une lessive de soude. Les expériences sont effectuées comme pour la méthode volumétrique de FEHLING. On reconnaît la fin de la réaction (méthode des touches) à ce que les deux gouttes mises en contact restent incolores lorsque la précipitation du mercure est complète. Cette méthode donnerait des résultats exacts. SOXHLET qui a essayé la solution de mercure a trouvé exacte les indications de SACHSSE lorsque le sucre est ajouté en une seule fois; mais lorsqu'on l'ajoute lentement ou qu'on fait couler goutte à goutte les solutions sucrées contenues dans une burette le pouvoir réducteur change (voir à ce sujet le mémoire de SOXHLET : *Journal für praktische Chemie*, 1880 n° 7 et 8). HAGER a indiqué aussi une méthode par le mercure qui est exacte d'après les résultats de ses analyses. Il broie 30 gr. d'oxyde rouge de mercure avec 30 gr. d'acétate de mercure et traite le mélange dans un ballon par 25 gr. d'acide acétique concentré, il ajoute alors 50 gr. de sel marin et étend à un litre.

Pour 1 gr. de dextrose on prend 200 cm³ de cette dissolution et on fait bouillir 2 heures au bain-marie. Le précipité de chlorure mercureux est lavé avec de l'acide chlorhydrique, de l'eau et de l'alcool, on le dessèche au bain-marie et on le pèse. Le poids de chlorure mercureux obtenu, divisé par 5,88, donne le poids de dextrose correspondant.

Récemment M. HŒNIG[6] a employé l'eau de baryte pour séparer lo

[1] *Zeitsch. f. analyt. Chem.*, 9, 453.
[2] *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, 1, 141.
[3] *Zeitsch. f. analyt. Chem.*, 9, 395.
[4] *Zeitsch. f. analyt. Chem.*, 10, 456.
[5] *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, 1877.
[6] *Zeitschr., f. Unters. d. Nahr. u. Genussm.*, 1902, p. 641.

dextrose de la dextrine dans les sirops de fécule et il détermine ainsi le poids du premier de ces produits. Son procédé repose sur le fait suivant : si dans des dissolutions de glucose, de fructose, de sucre inverti ou de maltose ne contenant pas plus de 1 o/o de ces matières et contenant en outre des dextrines on ajoute 1/2 volume de solution d'hydrate de baryte, saturée à froid, et à peu près autant d'alcool à 95 o/o en volume, seul les dextrines sont précipitées sous forme de combinaisons avec l'hydrate de baryte tandis que tous les sucres restent en solution et peuvent être déterminés pondéralement en même temps que la faible quantité de dextrine non précipitable et également réductrice.

Par contre A. Rœssing[1] a trouvé que des solutions de glucose pur traitées par l'eau de baryte et l'alcool subissaient sous l'action de l'eau de baryte une diminution du pouvoir réducteur de 11,7 o/o pour le glucose pur. Une plus faible concentration de la solution de dextrose et une augmentation de la quantité d'eau de baryte produisent le même résultat. La prolongation de la durée de l'action provoque une diminution plus forte de la réduction, et une diminution notable de la quantité de baryte occasionne une diminution moindre de la réduction. Par contre l'activité de l'hydrate de baryte en l'absence d'alcool donne pour la diminution de la réduction des nombres bien concordants. Rœssing a fondé là-dessus en tenant compte de la diminution du pouvoir réducteur un procédé pour le dosage du glucose en présence de dextrine, lorsque la quantité de glucose n'est pas trop faible. V. Raumer[2] estime que ces deux procédés ne sont pas à l'abri de toute critique.

Détermination du degré des sirops. — La méthode plus sûre est la détermination du poids spécifique de l'échantillon de sirop à 17°5 C. ; on opère d'après la méthode employée pour les mélasses (voir Frühling et Schultz : *Unleitung fur Untersuchung der fur die Zuckerindustrie Wichtigen Rohmaterialen*, 1897, p. 126) avec la modification suivante : on ne chasse pas les bulles d'air d'une grande quantité de sirop avant de remplir le picnomètre mais on remplit d'abord le picnomètre avec une certaine quantité de sirop, on le pèse et on chasse l'air.

Comme picnomètre on se sert d'une fiole jaugée de 50 cm³ dont le col, usé jusqu'au trait, est muni d'un couvercle de verre. Pour transformer les densités en anciens degrés Baumé on se servira d'une table spéciale[3].

Dosage des cendres. — On incinère 10 gr. dans une capsule de platine. Pour déterminer les substances organiques on fait fermenter une solution à 10 o/o avec un peu de levure, on évapore à sec et on incinère.

Dosage de l'acidité. — On dissout 50 gr. de sirop dans 50 cm³ d'eau et on ajoute de la soude décinormale jusqu'à ce qu'une goutte de solution déposée sur du papier de tournesol neutre assez clair n'en modifie plus la couleur.

[1] *Zeitsch. f. öffentl. Chem.*, 1903, pages 133 à 142.
[2] *Zeitsch. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm.*, 1905, 12.
[3] *Zeitsch. f. Spiritusindustrie*, 1902, n° 45.

Dosage de la substance sèche. — On prépare une solution de 10 gr. de substance dans 500 cm³ de solution, on en évapore 50 cm³ (soit 1 gr. de substance) dans une capsule de platine et on fait sécher quatre heures à 100° dans le vide.

On peut encore dissoudre 30 gr. de sirop ou de sucre dans l'eau à 17°5 C., on étend à 300 cm³ et on détermine le degré saccharométrique. Si le saccharomètre indique 8°2, la teneur en substance sèche est de 82 o/o et la teneur en eau de 18 o/o.

Détermination de la valeur d'un sirop. — Pour effectuer l'essai dit de confiserie (*confectioners test*) on chauffe rapidement le sirop en l'agitant à 145° C. et on coule sur du marbre ou sur du papier blanc. La masse solidifiée doit être incolore ou au plus colorée en jaune clair. Si elle brunit ou devient trouble elle a une valeur inférieure. Plus un sirop supporte une température élevée sans se colorer et plus il a de valeur.

[Nous donnerons ici le résumé et les conclusions du travail de H. Pellet, sur *l'analyse des glucoses du commerce*[1] :

« 1° Dans les sirops de glucose, la matière étrangère au réducteur peut être considérée comme de la dextrine impure ayant un pouvoir rotatoire de 310 à 320, le sucre étant 100, et en déduisant les substances étrangères le pouvoir rotatoire s'élève à 334-340, chiffre correspondant à celui de la dextrine pure ;

2° Pour les glucoses massés, la matière étrangère a un pouvoir rotatoire plus faible. Cela paraît être absolument analogue à l'action de la diastase sur l'amidon que MM. Musculus et Gruber ont étudiée. Ils ont trouvé, en effet, que l'amidon soluble, par exemple, ayant + 325 à + 330 de pouvoir rotatoire, il peut se former des produits qu'ils ont désignés sous le nom d'achroodextrine, *a* et *b*, ayant des pouvoirs rotatoires de + 285 et même 225, le sucre étant 100 ;

3° La dextrine ou les substances analogues aux achroodextrines de MM. Musculus et Gruber se transforment en glucose sous l'influence de l'acide sulfurique en raison d'une dilution maxima de 8 o/o, en poids et au bain-marie bouillant, durant trois heures ;

4° Le pouvoir rotatoire de la solution complètement saccharifiée, correspond au réducteur (dextrose total formé) ce qui permet une vérification en appliquant le pouvoir rotatoire du dextrose + 52,50 ;

5° L'essai commercial des glucoses pour la détermination de la substance infermentescible ne peut donner des indications précises dans n'importe quelle condition, la quantité de dextrose et de dextrine fermentant, variant :

a) Avec la qualité de la levure ;

b) Avec les conditions de la mise en fermentation, c'est-à-dire, quantité de levure, principes multiples, etc. (qualité et quantité) ;

6° Il paraît difficile d'admettre une méthode absolument générale et

[1] *Comptes rendus du IIe congrès international de chimie appliquée*, tome II, p. 450.

donnant les mêmes résultats à Paris qu'à Bruxelles ou en Allemagne par suite de la qualité de la levure employée, lorsqu'on veut opérer des analyses dans divers loboratoires ;

7° L'essai commercial et comparatif doit être réservé au fabricant ou à l'industriel, qui devra opérer avec les matières mêmes dont il fait usage et dans les mêmes conditions ;

8° Dans le même sirop de glucose, il se forme de l'alcool, aux dépens du dextrose, et également de la dextrine qui peut se transformer à la fois en dextrose et en alcool, suivant la qualité de la levure et suivant les conditions de la mise en fermentation (principes nutritifs, etc.) ;

9° La levure non additionnée de principes nutritifs ni d'acide, peut donner moins de substance fermentescible que la même levure placée dans d'autres conditions ;

10° Les méthodes basées sur les pouvoirs rotatoires et réducteurs avant et après ne peuvent être utilisées par suite de ces modifications apportées aux principes dextrinés pendant la fermentation ;

11° Les méthodes pratiques pour la détermination de la substance infermentescible par l'industriel dans les conditions où il opère en grand, peuvent être simplifiées, soit en appliquant un facteur à la perte de la densité par la fermentation ou en utilisant un instrument analogue au levuro-dynamomètre de M. BILLET, gradué en conséquence, le même instrument pouvant être utilisé à la prise de la densité d'une solution spéciale et au calcul de la matière sèche en adoptant des graduations conventionnelles »].

APPENDICE[1]

DOCUMENTS OFFICIELS CONCERNANT LES PRODUITS ALIMENTAIRES SUCRÉS

Définitions et opérations régulières

adoptées par les premier et deuxième Congrès internationaux pour la répression des fraudes alimentaires, Genève 1908 et Paris 1909.

Saccharose. — *Définitions.* — Le sucre raffiné commercialement pur doit contenir au moins 99,5 o/o de saccharose.

Le sucre blanc cristallisé doit contenir au moins 98,5 o/o de saccharose.

Le sucre de bas titrage roux ou exotique doit contenir au moins 65 o/o de saccharose.

La dénomination de candi (ou maillettes) doit être réservée exclusivement au sucre obtenu par cristallisation au repos en un temps relativement considérable et avec faible rendement.

Les candis roux-paille sont les sucres obtenus soit par la mise en œuvre de sucres bruts colorés par eux-mêmes, soit par une cuisson spéciale.

La cassonade se compose exclusivement de sucre de canne non raffiné.

La mélasse est le sirop résidu de la fabrication des sucres de canne et de betterave dans lequel la proportion d'impuretés est telle que le sucre qu'elle contient ne peut plus cristalliser.

La mélasse de betteraves doit contenir au moins de 40 à 50 o/o de sucre cristallisable et avoir une densité d'au moins 1.384 correspondant à 40° Baumé anciens.

La mélasse de canne doit contenir au moins 40 o/o de tous sucres dont une forte proportion à l'état de sucre interverti.

Les mélasses destinées à la consommation de l'homme ou des animaux ne doivent contenir aucune substance nuisible.

Seuls peuvent être désignés sous le nom de « vergeoises » ou « bâtardes » les produits inférieurs à l'état solide, provenant du raffinage du sucre brut, par clarification et filtration.

Les dénominations géographiques indiquent l'origine : ainsi les sucres

[1] Cet appendice n'existe pas dans l'édition allemande.

mis en vente sous le nom de Martinique ou de sucre Guadeloupe, etc., doivent provenir de ces colonies.

Opérations régulières. — L'azurage par les colorants inoffensifs.

La coloration en jaune des sucres genre Demérara ou des Goldensirops, ou du sucre candi, soit par le cocon, soit par d'autres matières colorantes jaunes inoffensives.

L'aromatisation de certains sucres par la vanille, la vanilline ou les essences.

Vœux. — Les boîtes ou colis de sucre livrés à la consommation, de 10 kilogs et au-dessous, devraient porter en chiffres très apparents l'indication du poids net.

Ne seront pas dénommés candis (ou maillettes) les granulés de grosse taille bruts ou raffinés obtenus dans l'appareil à cuire.

Les fabricants indiqueront sur les étiquettes les mots « candi de betterave », « candi de canne ».

Sucre interverti. — *Définition.* — Le sucre interverti est le produit de transformation du sucre de canne ou de betterave en un mélange de dextrose et de lévulose.

Le sucre interverti ne doit pas contenir plus de 15 à 25 o/o d'eau ;

L'acidité (tartrique, citrique et phosphorique) du sucre interverti doit être au maximum de 0,5 o/o calculée en acide citrique. Les acides chlorydrique et sulfurique ne peuvent être tolérés qu'à l'état de traces.

Les cendres du sucre interverti (à l'état de cendres sulfatées) ne doivent pas dépasser 0,5 o/o.

Le sucre interverti peut contenir jusqu'à 20 o/o de saccharose non interverti.

Glucose. — *Définition.* — Le glucose ou sucre de fécule est le produit de transformation de l'amidon des céréales par de l'eau acidulée ; toutes les matières amylacées peuvent être admises pour cette fabrication.

Le glucose cristal doit renfermer :

Eau		18 à 25 o/o
Glucose		35 à 45 o/o
Dextrines		35 à 45 o/o
Matières minérales	maximum	1 o/o
Acidité		0,2 o/o

Le glucose massé doit renfermer :

Eau		18 à 25 o/o
Glucose		65 à 75 o/o
Dextrines		8 à 15 o/o
Matières minérales	maximum	1,5 o/o
Acidité		0,5 o/o

Opérations régulières. — Azurage avec des couleurs inoffensives.

Sucre de raisin. — *Définition.* — La dénomination de sucre de raisin

ne doit pas être appliquée au sucre provenant d'autres matières que le raisin.

Le sucre de raisin est livré à la consommation à l'état solide ou à l'état liquide, qu'il soit composé de glucose de raisin, de lévulose ou du mélange de ces deux sortes de sucre.

Miel. — *Définition.* — Le miel est la substance que les abeilles produisent en transformant des sucs sucrés recueillis sur les végétaux et qu'elles emmagasinent dans les rayons.

Confiserie. — *Définitions.* — La confiserie est la cuisine du sucre.

Il est difficile de définir exactement un produit de confiserie.

Bonbons au sucre cuit (drops, berlingots, caramels, sucre d'orge, bonbons anglais, bonbons acidulés, bonbons suisses, bonbons fourrés, etc.): Bonbons constitués par des sirops de sucre et de glucose portés, suivant l'emploi auquel ils sont destinés, à une température plus ou moins élevée, et additionnés d'acide acétique, acide tartrique, acide malique, crème de tartre, etc. parfumés et colorés.

Fondants : Pâte de sucre additionnée de sirop de glucose ou de sucre interverti cuite et malaxée pour être ensuite parfumée, moulée ou coulée.

Fondants fourrés : La même pâte entourant un bonbon de confiserie.

Bonbons aux fruits : Pâte de sucre additionnée de glucose et de fruits. Si ces bonbons sont vendus sous des noms de fruits déterminés tels que beignets à la prune, à l'abricot, il doit y avoir de la prune ou de l'abricot dans ces bonbons, mais il n'est pas nécessaire que le bonbon tout entier, ne soit que prune ou abricot. Un autre fruit peut y être adjoint ; c'est celui qui donne le parfum qui indique le nom.

Caramels mous : Pâte de sucre semblable à celle des fondants additionnée en outre, suivant les destinations, de lait frais ou desséché, entier ou écrémé, de graisse végétale ou animale, de café, cacao, thé et tous parfums colorants

Nougats : Le nougat est une pâte cuite de sucre, de glucose, de miel, de blanc d'œuf frais ou desséché, additionnée suivant le cas, d'amendes de noisettes, de pistaches, noyaux, fruits, etc., parfumée et colorée.

Pralines : Fruits, graines ou bonbons recouverts d'une couche de sucre colorée et parfumée.

La fabrication de ce produit entraîne aussi l'emploi d'une faible proportion de glucose, pour permettre au sucre de s'étendre, et de gomme pour le glacer.

Pastilles de gomme, pastille de réglise, pâtes pectorales : Ces produits, sans autre désignation, sont des bonbons composés exclusivement de gomme naturelle, de sucre et de glucose, parfumés et colorés.

Dans ces bonbons, certains parfums servent à eux seuls à désigner le le produit. Exemple : pastilles réglisse, pastilles au goudron, au tolu, au miel, à l'eucalyptus, au laurier-cerise, au rhum.

Le suc de réglisse employé en confiserie est du suc de réglisse pur.

Pâte de réglisse, jujube, lichen, guimauve : Ces produits sont prépa-

rés comme les pastilles de gomme, avec adjonction, à titre de parfum, de réglisse, d'infusion de jujube, de lichen ou de guimauve.

Pour cette dernière, la pâte est, en outre, battue fortement pour lui donner de la légèreté, et additionnée de blancs d'œufs frais ou desséchés.

Les pastilles, pâtes et autres préparations à la réglisse doivent renfermer au moins 4 o/o de suc de réglisse pur.

Dragées : Fruits, graines ou bonbons recouverts d'une couche de sucre, presque toujours parfumée et colorée.

On emploie une faible proportion de gomme pour préparer les noyaux, et l'amidon pour faciliter la coloration ; la proportion d'amidon doit toujours être inférieure à 4 o/o.

Certaines dragées cependant (les dragées perlées, par exemple), nécessitent une importante proportion de gomme.

Sous le nom commercialement adopté de dragées 1/2, 1/3, ou 1/4, on qualifie des dragées qui contiennent moitié sucre, moitié farine ; 1/3 sucre, 2/3 farine ; 1/4 sucre, 3/4 farine.

Opérations régulières. — Les substances les plus employées actuellement dans la confiserie sont : sucres, glucose, sirop cristal ou massé ; alcools ; gommes naturelles de toute provenance ; fruits, fleurs, amandes, noyaux, noisettes ; graines ; café, cacao, thé, miel ; liqueurs, vins ; lait frais ou desséché, entier ou écrémé, œufs frais ou desséchés ; graisses animales et végétales ; amidon, fécule, dextrine, farine ; légumes, racines ; acide acétique, acide tartrique, acide citrique, acide malique ; crème de tartre ; gélatine, colle du Japon ; bicarbonate de soude ; l'or, l'argent, l'aluminium à titre de décors.

On emploie pour la manipulation extérieure des produits de la confiserie les substances suivantes qui ne doivent s'y trouver qu'en proportions très faibles : cire, blanc de baleine, talc, fécule, amidon, paraffine, vaseline, huile de vaseline, huiles végétales.

Confitures. — *Définition.* — La confiture pure est le produit qui résulte de la cuisson des fruits et des jus de fruits avec du sucre de canne ou de betterave, ou du sirop de fruit pur sucre.

Opérations régulières. — Emploi de la cochenille carmin n° 40 dans la fabrication de confitures faites avec des fruits rouges (la groseille et la fraise, par exemple).

Emploi d'un acide organique végétal comme l'acide tartrique, l'acide citrique ou l'acide malique.

Opérations facultatives (à faire connaître à l'acheteur). — Emploi de glucose. Confitures glucosées.

Emploi de colorants autres que la cochenille : confitures colorées.

Sirops. — *Définitions.* — Les sirops de fruit pur sucre sont le produit de la dissolution du saccharose dans le jus des fruits.

Les sirops pur sucre sont des sirops formés par des solutions de sucre cristallisable (saccharose), soit dans de l'eau pure, soit dans des infusions végétales, soit dans des solutions aqueuses ou alcooliques, de substances acides ou parfumées extraites des végétaux.

Il est entendu toutefois que l'alcool n'intervient que comme dissolvant, sauf dans le sirop de punch.

Les sirops de raisin sont des liquides formés de solutions aromatisées ou non, de sucre de raisin dans l'eau.

Compléter cette définition de la façon suivante :

La dénomination de sirop ou de sirop de sucre est réservée aux dissolutions de sucre (saccharose) dans l'eau.

La dénomination de sirop accompagnée de l'indication de l'espèce ou des espèces prédominantes de fruits entrant dans la fabrication, est réservée aux sirops composés de sucre ou de sirop de sucre et de jus de fruits.

La dénomination de sirop autre que les sirops de jus de fruits, accompagnée de l'indication de l'espèce ou des espèces végétales ou encore d'un produit végétal entrant dans la fabrication, est réservé aux sirops composés de sucre et de sirop de sucre, de plantes et telles ou telles parties de plantes ou encore d'essences végétales naturelles.

La dénomination de sirop de citron, de limon ou d'orange peut s'appliquer aux sirops composés de sirop de sucre additionné d'acide citrique et de l'alcoolat de ces fruits ou de leur essence.

La dénomination de sirop de grenadine est réservée au sirop de sucre additionné d'acide citrique ou tartrique et aromatisé au moyen de substances végétales.

La dénomination de sirop d'orgeat est réservée au sirop composé de sucre et de lait d'amandes.

La dénomination de sirop de moka ou de sirop de café est réservée au sirop de sucre additionné d'extrait de café.

La dénomination de sirop de gomme est réservée au sirop de sucre additionné de gomme arabique ou de gomme de Sénégal dans la proportion minimum de 20 grammes par litre.

Opérations régulières. — Coloration, au moyen de colorants inoffensifs, des sirops qui ne sont pas naturellement colorés, tels que les sirops de cassis, de cerises, de merises, de groseilles ou de framboises.

Substitution partielle du sirop de raison au saccharose.

Opérations facultatives (doivent être indiquées à l'acheteur). — Substitution, même partielle, du glucose au saccharose :

La coloration au moyen de produits inoffensifs des sirops de cassis, de cerises, de merises, de groseilles ou de framboises ;

L'addition d'essences synthétiques inoffensives ;

L'addition d'acide tartrique aux sirops autres que le sirop de grenadine ;

L'addition d'acide citrique aux sirops autres que les sirops de citron, de limon, d'orange ou de grenadine.

Limonades gazeuses. — Les limonades gazeuses sont des eaux gazéifiées, additionnées de sucre, aromatisées, pouvant être acidulées ou colorées ou contenir des substances produisant la mousse par agitation, le tout d'une manière inoffensive.

Méthodes officielles françaises d'analyse

Confitures, sirops, miels, limonades, sucres

(*Journal officiel* du 26 avril 1907)

Confitures et sirops. — *Recherche de l'addition du glucose.* — Les confitures, sirops, etc., doivent, s'ils sont vendus sous l'étiquette pur sucre, ne contenir comme produits sucrés que le sucre des fruits qui ont servi à les préparer et le saccharose que l'on a ajouté pour en assurer la conservation. Les sucres des fruits sont, en général, constitués par un mélange de saccharose, de sucre inverti, et quelquefois d'un excès de lévulose (pommes, poires, etc.). Le saccharose que l'on a ajouté se retrouve dans les confitures et les sirops, en partie à l'état primitif, en parti à l'état de sucre inverti, provenant de l'action des acides du fruit.

Le sucre peut être remplacé, en tout ou partie, dans les confitures et les sirops par du glucose, et le produit commercial que l'on choisit, dans ce cas, est le sirop cristal, qui, en général, renferme une grande proportion de dextrine.

I. — Si par les procédés ordinaires du dosage des sucres, qui font l'objet d'un autre rapport, on constate une prédominance notable du glucose par rapport au lévulose, on peut conclure à l'addition du glucose.

II. — Le glucose étant additionné à l'état de sirop cristal, ainsi qu'il a été dit précédemment, il est bon de compléter, dans ce cas, l'analyse en recherchant la dextrine, qui dans le sirop cristal accompagne toujours le glucose.

Il convient d'opérer de la façon suivante :

Prendre 10 gr. de confiture ou 20 gr. de sirop, délayé dans un peu d'eau tiède et faire passer dans un ballon jaugé de 100 cm^3 incomplètement rempli ; ajouter 2 gr. de carbonate de chaux, délayer dans un peu d'eau, agiter quelque temps et verser 2 cm^3 5 d'une solution saturée à froid d'acétate neutre de plomb ; compléter à 100 cm^3 ; bien agiter et filtrer ; prendre 50 cm^3 du filtrat, ce qui correspondra à 5 gr. de confiture ou à 10 gr. de sirop ;

Concentrer le liquide au bain-marie, jusqu'à consistance sirupeuse, en remuant, et ajouter, quand la masse est refroidie vers 50 degrés, 3 à 4 cm^3 d'acide chlorhydrique pur ;

Verser goutte à goutte le liquide ainsi obtenu et en agitant constamment, dans 50 cm^3 d'alcool à 90 degrés ; laisser reposer deux à trois heures, et décanter le liquide clair sur un filtre ; laver à l'alcool, puis dissoudre le résidu dans l'eau bouillante, en recueillant le filtrat dans une fiole jaugée à 50 cm^3 ; compléter à 50 cm^3 ;

Agiter le liquide, s'il est coloré, avec un peu de noir animal fin, filtrer et polariser ;

Si la déviation est fortement dextrogyre, et si le liquide précipite de nouveau par l'alcool, on peut conclure à la présence de la dextrine.

III. — Il est utile de confirmer ce premier jugement par une recherche plus complète.

La précipitation de la dextrine entraînant toujours un peu des sucres qui l'accompagnent, on peut doser ceux-ci et voir dans quelle mesure ils contribuent à la rotation droite constatée. Ceux-ci sont constitués par un mélange de saccharose, de sucre inverti et de glucose, s'il y a eu addition de glucose.

On opère comme précédemment, mais sur une quantité double de confiture ou de sirop, de façon à prélever 100 cm³ de liqueur filtrée, correspondant à 10 gr. de confiture ou 20 gr. de sirop.

Invertir le saccharose, en employant le procédé Clerget, qui ne touche pas la dextrine. Pour cela prendre 40 cm³ de la liqueur ci-dessus et les introduire dans une fiole de 50 cm³, ajouter 4 cm³ d'acide chlorhydrique, chauffer progressivement, dans un bain-marie dont on élèvera la température de façon que le liquide de la fiole passe de 15 degrés à 67-68 degrés en dix à douze minutes. Laisser refroidir, ajouter 4 cm³ de soude concentrée, parfaire à 50 cm³, puis doser le sucre réducteur par la liqueur de Fehling (voir l'instruction sur le dosage des sucres) ; le résultat multiplié par 1,25 indique la quantité totale de sucre réducteur et de saccharose inverti dans 4 gr. de confiture ou 8 gr. de sirop.

On déduira ce que 5 gr. de confiture ou 10 gr. de sirop contiennent de sucre réducteur ou de saccharose.

Puis prendre 50 cm³ de la liqueur primitive filtrée et ajouter, soit 0 cm³ 5 d'acide sulfurique et chauffer en autoclave une heure à 110°, soit 0 cm³ 5 d'acide chlorhydrique et chauffer, pendant trois heures, au réfrigérant ascendant ; laisser refroidir, saturer avec 0 cm³ 5 de soude concentrée, amener le liquide à 50 cm³, et doser le sucre réducteur à la liqueur de Fehling. La différence entre les deux dosages, multipliée par 0,9, donne la quantité de dextrine contenue dans 5 gr. de confiture ou 10 gr. de sirop. On admet que la dextrine pure ne réduit pas la liqueur de Fehling ; quand même elle donnerait une légère réduction dans le premier essai, celle-ci n'amènerait dans le résultat du calcul qu'une erreur en moins.

Si le produit est vendu sous le nom de *fantaisie*, l'examen sera limité à la recherche des substances antiseptiques, des colorants interdits (voir les instructions spéciales).

Recherche de la gélatine. — La gélatine que l'on ajoute quelquefois aux confitures, tout au moins à celles qui présentent l'aspect de gelée, aux gelées de fruits, aux sirops de gomme, aux bonbons, etc., peut être reconnue de la façon suivante :

Prendre 30 gr. environ du produit dans lequel on soupçonne la présence de la gélatine, et dissoudre dans un peu d'eau ; précipiter par l'alcool ; recueillir le précipité, et en faire deux parts ; chauffer l'une d'elles dans

un tube à essai, en présence de chaux vive ou de soude concentrée ; il se produit un dégagement notable d'ammoniaque.

Dissoudre l'autre portion et en essayer la précipitation, soit par l'acide picrique, soit par le tanin.

On peut également profiter de la propriété qu'exerce l'aldéhyde formique d'insolubiliser la gélatine, d'après la méthode indiquée par M. Trillat.

On opère alors de la manière suivante :

25 gr. de substance sont directement évaporés dans une capsule au bain-marie, après dissolution préalable et filtration, s'il y a lieu, pour séparer les matières insolubles. L'évaporation doit être poussée jusqu'à consistance de sirop très épais.

On retire la capsule et on imprègne le résidu avec 5 cm³ d'une solution d'aldéhyde formique du commerce étendue à 10 p. 100. On évapore de nouveau le plus possible, au bain-marie : la matière albuminoïde, s'il en existe dans le résidu, est insolubilisée par ce traitement. On l'isole en la débarrassant des substances qui l'accompagnent par un traitement à l'eau bouillante, au besoin alcalinisée ou acidifiée. La gélatine insolubilisée reste comme résidu transparent, souvent attaché au fond de la capsule. On peut la sécher et évaluer son poids.

Recherche de la gélose. — La gélatine est quelquefois remplacée, dans les produits alimentaires, par de la gélose.

I. — Celle-ci renferme, en général, des diatomées, telles que l'*arachnoïdiscus japonicus* ; ces algues microscopiques, renfermées dans une charpente siliceuse, sont inattaquables par les acides. Il convient alors d'opérer de la façon suivante :

Chauffer 100 gr. de confiture avec 500 cm³ d'eau et 5 cm³ d'acide sulfurique ; filtrer sur un linge grossier, et laisser décanter, puis filtrer le dépôt ;

Sécher le filtre et brûler celui-ci avec son contenu par un mélange constitué par une partie d'acide sulfurique et trois parties d'acide nitrique ;

Etendre d'eau le liquide et rechercher, dans le dépôt, les diatomées au moyen du microscope.

Le même résultat s'obtient beaucoup plus rapidement par la centrifugation : on place 10 gr. de gelée de confiture dans un tube, on les délaye avec 2 cm³ d'acide chlorhydrique et on chauffe au bain-marie jusqu'à liquéfaction complète. On centrifuge alors, puis, à l'aide d'une pipette effilée, on prélève un peu de dépôt pour l'examiner au microscope. Les diatomées s'y trouvent mélangées à des débris cellulosiques, plus ou moins abondants suivant la nature de la confiture examinée.

II. — Certaines géloses ne renfermant pas de diatomées, il est nécessaire, quand, malgré les apparences, on ne peut caractériser la gélose par le procédé ci-dessus, de recourir aux méthodes suivantes :

Si la confiture renferme de la gélatine :

Placer 30 gr. de confiture dans une capsule de porcelaine de 250 cm³ ;

ajouter 10 cm³ d'eau et chauffer quelques instants au bain-marie en agitant ;

Retirer la capsule du bain-marie et ajouter 150 cm³ d'alcool à 95 degrés abandonner au repos pendant douze heures, décanter la partie liquide et la rejeter ;

Reprendre le précipité adhérent aux parois par 50 cm³ d'eau distillée, faire bouillir ; ajouter de l'eau de chaux jusqu'à réaction franchement alcaline, faire bouillir et séparer, sur une toile, le précipité gélatineux de pectate de chaux ;

Neutraliser de la liqueur filtrée par une solution étendue d'acide oxalique, en maintenant une réaction légèrement alcaline ;

Concentrer au bain-marie jusqu'à siccité et diviser le résidu au moyen d'une baguette de verre à bout aplati ;

Verser 2 cm³ de formol commercial pour insolubiliser la gélatine, agiter et évaporer de nouveau à siccité ;

Reprendre le résidu par 50 cm³ d'eau, faire bouillir, filtrer sur un entonnoir à filtration chaude ;

Evaporer la liqueur jusqu'à 6 ou 8 cm³, et voir si le résidu se reprend en gelée par refroidissement.

Si la confiture ne renferme pas de gélatine, on exécutera, pour caractériser la gélose, les mêmes opérations, à l'exception de l'addition de formol.

Recherche des antiseptiques (acide salicylique, acide benzoïque, acide borique) ; de la saccharine et congénères. (Voir l'instruction spéciale).

Recherche des éléments microscopiques pour caractériser les fruits employés dans la fabrication des confitures. — Certains fruits, cerises, framboises, groseilles, coings, présentent, au sein de leurs gelées, des éléments anatomiques qui peuvent les caractériser. Les planches, publiées dans le traité d'analyses de Villiers et Collin, pourront servir de guide pour la recherche de ces éléments.

Recherche de l'acide tartrique. — On admet que les fruits destinés à la fabrication des confitures ne renferment pas d'acide tartrique en quantité notable. La présence de celui-ci pourra faire présumer la fraude :

50 gr. de confiture sont épuisés, en plusieurs fois, par 200 cm³ d'alcool à 95°, et les liqueurs alcooliques, séparées par filtration, évaporées à sec au bain-marie

Le résidu est reprit par l'eau distillée et la solution, rendue légèrement ammoniacale, est additionnée de chlorure de calcium et portée à l'ébullition.

Après refroidissement, le précipité est séparé par décantation ou par filtration et dissous dans l'eau bouillante, en présence d'une quantité de carbonate de potasse suffisante pour rendre la liqueur légèrement alcaline.

Le précipité de carbonate de chaux est éliminé par filtration et la

liqueur, qu'on acidule par l'acide acétique, est amenée au volume de 100 cm.

On en prélève alors 25 cm³ dans lesquels on précipite le bitartrate de potassium par 50 cm³ d'un mélange à volumes égaux d'alcool et d'éther, pour y doser l'acide tartrique, comme il est dit à propos des vins.

1 cm³ de soude décinormale correspond à 0 gr. 0149 d'acide tartrique.

Miels. — Le miel est bien mélangé avant de procéder à l'analyse. Le meilleur moyen d'obtenir ce mélange consiste à placer le récipient qui contient le miel dans de l'eau tiède jusqu'à liquéfaction suffisante.

On pèse 25 gr. de miel qu'on dissous dans l'eau. On amène le liquide au volume de 250 cm³ dans un ballon jaugé.

Examen microscopique. — Une partie de la solution ci-dessus est centrifugée, et le dépôt est examiné au microscope, à un faible grossissement. On constate, dans les miels naturels, la présence de grains de pollen et de quelques particules de cire. Les miels mal préparés peuvent renfermer des débris d'organes d'abeille. On ne doit pas trouver de grains d'amidon dans ce dépôt.

Sucres. — On détermine au moyen de deux dosages à la liqueur de Fehling les sucres réducteurs avant et après inversion. On exprime en saccharose la différence entre ces deux résultats en multipliant cette différence par 0,95.

On détermine aussi le pouvoir rotatoire de la solution du miel à 10 p. 100 avant et après inversion.

Dextrine. — Dissoudre 25 gr. de miel dans 250 cm³ d'eau, ajouter 5 gr. de levure exempte d'amidon et laisser fermenter le liquide à 30° pendant trois jours ; filtrer ; recueillir 200 cm³ du liquide filtré qu'on concentre à 25 cm³ environ. Verser ce liquide goutte à goutte, et en agitant constamment, dans 100 cm³ d'alcool à 95° ; laisser reposer deux à trois heures ; recueillir le précipité sur un filtre, le laver à l'alcool, puis le redissoudre dans l'eau bouillante. Amener la solution au volume de 50 cm³ ; en prendre le pouvoir rotatoire : si celui-ci est nettement dextrogyre, prendre le pouvoir réducteur ; évaluer ce pouvoir réducteur en glucose ; calculer le pouvoir rotatoire correspondant à celui-ci et retrancher ce pouvoir rotatoire de celui obtenu précédemment. S'il reste ainsi un pouvoir rotatoire droit, celui-ci permettra de soupçonner la présence de dextrine et d'évaluer celle-ci.

Limonades. — *Recherche du glucose.* — Opérer comme il a été dit pour les sirops et confitures, mais en employant 50 cm³ de limonade.

Recherche des antiseptiques et de la saccharine. — On recherchera l'acide salicylique, l'acide benzoïque, l'acide borique, la saccharine et ses congénères. (Voir l'instruction spéciale).

Sucres en poudre. — Le sucre en poudre doit être entièrement soluble dans l'eau et donner au polarimètre la rotation du sucre pur.

S'il n'est pas complètement soluble, on laissera déposer la solution et on examinera le résidu au microscope pour en déterminer la nature.

On s'assurera que le liquide clair ne se colore pas par ébullition avec la potasse et ne réduit pas la liqueur de FEHLING.

Antiseptiques et édulcorants

(*Journal Officiel* du 19 juillet 1907)

Les principaux antiseptiques que l'on peut rencontrer à l'état pur, ou à l'état de sel, ou de combinaison dans les aliments liquides ou solides sont les suivants : acide sulfureux et sulfites, fluorures, fluoborates, chromates alcalins, acide borique, acide salicylique, acide benzoïque, dérivés du naphtol, formol et dérivés.

Comme édulcorants on peut avoir à rechercher la saccharine, la sucramine, la dulcine et la glucine.

1. — **Antiseptiques.** — *Acide sulfureux.* — L'acide sulfureux et les sulfites alcalins, principalement les bisulfites, sont souvent employés pour la conservation des liquides ou des substances fermentescibles. On pourra pour la recherche et le dosage de l'anhydride sulfurique, se conformer à la méthode indiquée pour le vin.

D'une manière générale, on peut employer le procédé suivant :

Analyse qualitative. — Pour rechercher l'acide sulfureux, on fait passer dans les liquides, légèrement acidifiés par un peu d'acide chlorhydrique, un courant d'hydrogène et on recueille les gaz dans une solution très diluée d'iodure de potassium iodurée. L'entraînement de l'acide sulfureux peut être activé en chauffant légèrement.Si la proportion est assez grande, on constate une décoloration de l'iode ; dans tous les cas, que cette décoloration se produise ou non, on reconnaît la présence de l'acide sulfureux en ajoutant dans la liqueur quelques gouttes d'une solution de chlorure de baryum qui donne un précipité de sulfate de baryum par la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique.

Dosage. — En opérant de la sorte, et en prolongeant l'opération assez longtemps pour que les gaz qui se dégagent ne réagissent plus sur l'iodure de potassium ioduré, ce que l'on vérifiera en changeant le tube abducteur et le réactif, on pourra doser à l'état de sulfate de baryum, l'acide sulfurique formé, et en déduire la propoption de l'acide sulfureux. Une partie de sulfate de baryte correspond à 0,275 d'anhydride sulfureux.

Fluorures — Les composés du fluor doivent être recherchés dans la plupart des matières alimentaires, boissons, sirops, confitures, conserves, beurres, graisses, etc.

Pour rechercher les fluorures et les fluoborates, on calcine en présence de la chaux les résidus de l'évaporation du vin, de la bière, etc., ou des liquides de digestion s'il s'agit de beurre ou d'une matière grasse analogue, on le fera fondre doucement, on prélèvera avec un tube étiré le

liquide aqueux, trouble, séparé à la partie inférieure et après l'avoir évaporé à sec, en présence d'un peu de chaux, on calcinera le résidu.

Si la substance alimentaire a été additionnée d'un fluorure simple, tel que le fluorure d'ammonium, d'un fluoborate ou d'un fluosilicate, les cendres obtenues contiendront le fluor à l'état de fluorure de calcium ; en outre, dans les deux derniers cas, elles renfermeront du borate ou du silicate de chaux.

On traite ensuite les cendres en les chauffant dix minutes au bain-marie avec un peu d'eau acidulée par l'acide acétique (environ 5 o/o), qui dissout le borate de chaux s'il s'en trouve. La solution acétique est ensuite évaporée à sec, après neutralisation, et l'acide borique recherché dans le résidu, comme il est dit plus loin.

Le résidu insoluble est desséché par calcination et introduit avec un peu de silice précipitée, ou mieux de silicate de chaux, dans un petit creuset, on humecte avec un peu d'acide sulfurique concentré, puis on recouvre le creuset avec une plaque de verre, sur la face inférieure de laquelle on a préalablement déposé, au moyen d'un agitateur, une gouttelette d'eau. Dans le cas où la cendre renferme un composé fluoré, on voit apparaître, après quelques instants, une auréole de silice sur les bords de la gouttelette d'eau. La réaction se produit sans qu'il soit nécessaire de chauffer.

Chromates alcalins. — La recherche des chromates se fait dans les cendres : elles sont colorées en jaune pour des doses d'acide chromique supérieures à 1/100000e.

Pour les doses plus faibles, on peut opérer de la manière suivante : on évapore le liquide à analyser et on fait une incinération du résidu dans une capsule de porcelaine jusqu'à ce que l'on ait des cendres blanches. Après refroidissement, on arrose celles-ci avec quelques centimètres cubes d'eau distillée et l'on verse le tout sur un filtre. Le liquide, complètement incolore dans le cas ordinaire, est coloré en jaune, s'il y a des chromates.

Le chrome est caractérisé au moyen de la réaction de Barreswil : on acidule le liquide contenu dans un tube à essai, avec quelques gouttes d'acide sulfurique dilué, puis on fait tomber dans le tube deux ou trois gouttes d'eau oxygénée et on agite avec un peu d'éthêr qui dissout l'acide perchromique et forme à la partie supérieure une couche colorée en bleu.

Acide borique. — L'acide borique est fréquemment ajouté dans les aliments, notamment dans les beurres et les viandes. On le recherche par le procédé suivant :

La substance est incinérée jusqu'à ce que tout le charbon soit brûlé ; s'il s'agit d'un vin, on opère sur un volume constant de 25 cm^3. L'acide borique que l'on peut rencontrer dans les matières alimentaires se trouve généralement en présence d'une assez grande quantité de bases alcalines et terreuses pour que les pertes par volatilisation soient négligeables. S'il n'en était pas ainsi, il suffirait d'ajouter une trace de carbonate alcalin.

Dans le cas d'une matière grasse, telle que le beurre, au lieu d'incinérer la substance, il sera préférable de la faire fondre et de l'épuiser par de l'eau tiède contenant 1 ou 2 cgr. de carbonate de soude, l'eau sera ensuite évaporée et le résidu calciné légèrement.

Les cendres sont traitées par des volumes déterminés d'acide sulfurique et d'alcool méthylique. 1 cm^3 d'acide sulfurique suffit pour humecter les cendres de 25 cm^3 de vin. On égoutte dans un petit ballon le liquide qui peut en être séparé et on lave le fond du vase avec 3 cm^3 d'alcool méthylique ajoutés en deux ou trois fois, en réunissant dans le ballon ces portions successives. On bouche aussitôt le ballon et on l'adapte à un réfrigérant ; on chauffe le mélange jusqu'à apparition des vapeurs blanches d'acide sulfurique et on enflamme de suite le liquide distillé, recueilli en évitant une évaporation partielle, après l'avoir transvasé dans une petite soucoupe. La flamme, surtout lorsqu'on l'observe en se plaçant devant un fond noir et en évitant une lumière trop intense, est déjà très nettement colorée en vert, principalement au début, par une quantité d'acide borique ne dépassant pas un dixième de milligramme.

Acide salicylique. — La recherche de l'acide salicylique se fait au moyen du perchlorure de fer, qui donne une coloration violette très nette avec des traces excessivement faibles d'acide salicylique. La solution de perchlorure de fer doit être rigoureusement neutre, car il suffit de traces d'acides minéraux pour empêcher la réaction de se produire ; aussi doit-elle être très étendue, parce que la solution concentrée contient souvent des traces de l'acide chlorhydrique, Elle doit être préparée au moment de l'emploi en diluant une solution de perchlorure de fer aussi neutre que possible, jusqu'à ce que sa coloration soit à peine sensible. L'addition de perchlorure de fer doit se faire avec précaution, un excès de réactif faisant disparaître la coloration.

La recherche de l'acide salicylique ne se fait qu'après une extraction préalable qui varie selon la substance qui le renferme.

S'il s'agit d'un produit liquide renfermant peu de tanin, on acidule par l'acide chlorhydrique ou sulfurique et on agite avec de la benzine dans une petite boule à décantation. Si le produit contient du tanin, on l'élimine par addition ménagée d'acétate neutre de plomb qui laisse la liqueur légèrement acide.

La recherche de l'acide salicylique dans le lait doit se faire en caillant préalablement celui-ci par l'acide acétique et en épuisant par la benzine les liquides filtrés et acidulés.

Les corps gras, beurre, margarine, graisse alimentaire sont fondus, agités avec de l'eau alcalinisée par le bicarbonate de sodium de façon à transformer l'acide salicylique en sel alcalin. Après séparation de l'eau on acidifie et on traite par la benzine.

Les substances solides, viande, saucisson, etc., sont préalablement hachées et mises en contact avec de l'eau calcinée. L'extraction à la benzine se fait ensuite comme précédemment.

Dans toutes ces manipulations, il faut avoir soin d'éviter la formation

d'une émulsion plus ou moins gênante, pour cela il faut avoir soin d'agiter doucement le liquide avec la benzine. On évite toute émulsion en faisant couler les deux couches des liquides dans un tube de 2 à 3 cm. de diamètre sur 20 à 30 cm. de longueur que l'on fait tourner horizontalement autour de son axe.

L'acide salicylique étant ainsi extrait au moyen de la benzine, il suffit pour reconnaître sa présence d'agiter la solution benzénique, amenée par concentration à environ 20 cm^3, dans un tube à essai avec 6 cm^3 de la solution étendue de perchlorure de fer.

Acide benzoïque. — A cause de la faible solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau froide, on est obligé de l'extraire des aliments où on le recherche au moyen de l'alcool, de l'éther ou d'une eau alcaline. Quand on fait usage d'alcool ou d'éther, on évapore le solvant (recherche de l'odeur ; sublimation sur une fraction du résidu et détermination du point de fusion, si possible) et on reprend le résidu par l'eau chaude.

Recherche par la formation du benzoate de fer. — Le liquide exactement neutralisé est additionné de perchlorure de fer qui donne un précipité caractéristique.

Recherche par la formation d'acide métadinitrobenzoïque. — Le résidu, chauffé avec l'acide sulfurique (acide sulfobenzoïque) et avec quelques gouttes de nitrate de potassium, donne l'acide métadinitrobenzoïque ; la sursaturation de cet acide par l'ammoniaque produit une coloration jaune qui devient rouge en présence du sulfure d'ammonium (acide ammonium métadiamidobenzoïque).

Abrastol et dérivés du naphtol-β. — Abrastol (sel de calcium du sulfate acide de naphtyle β) $(C^{10}H^7OSO^3)^2Ca$.

On extrait l'antiseptique du liquide où il a été introduit au moyen d'un épuisement par l'éther acétique, ou mieux, par l'alcool amylique, après avoir, s'il s'agit d'un vin, rendu la réaction légèrement alcaline, pour éviter la dissolution d'une partie de la matière colorante du vin dans l'alcool amylique.

On agite doucement, pour éviter de produire une émulsion, pendant une à deux minutes, 50 cm^3 de vin alcalinisé par quelques gouttes d'ammoniaque, avec environ 10 cm^3 d'alcool amylique et on laisse reposer pendant quelques instants ; si la séparation de l'alcool amylique ne se fait pas nettement, on l'obtient rapidement en ajoutant quelques gouttes d'alcool et en agitant légèrement.

On décante l'alcool amylique, on le filtre s'il n'est pas bien limpide et on l'évapore au bain-marie dans une petite capsule. L'abrastol reste comme résidu, plus ou moins mélangé de matières étrangères dont la présence ne gêne pas la réaction. On verse sur ce résidu 1 cm^3 d'acide azotique, étendu de son volume d'eau, en ayant soin d'en humecter toutes les parties ; on chauffe au bain-marie, jusqu'à ce que le liquide soit réduit de moitié environ ; on transvase dans un tube à essai et l'on ajoute environ 1 cm^3 d'eau avec laquelle on lave d'abord la capsule.

L'action de l'acide azotique a déterminé la production d'un composé

nitré qui colore l'eau en jaune. En réduisant ce composé nitré, on obtient une substance colorante rouge.

Pour opérer la réduction, on introduit dans le tube à essai environ o gr. 2 de sulfate ferreux, et après dissolution, de l'ammoniaque étendue de son volume d'eau, goutte à goutte, jusqu'à production d'un précipité permanent. On ajoute enfin 5 cm^3 d'alcool pour précipiter des matières jaunes et le sel ferrique, et quelques gouttes d'acide sulfurique ; on agite, on laisse reposer et on filtre.

Les vins purs donnent ainsi un liquide incolore ou légèrement jaunâtre ; les vins contenant de l'abrastol, un liquide plus ou moins rouge suivant la proportion de cet antiseptique. La coloration est sensible avec des vins ne contenant que o gr. 01 à o gr. 015 d'abrastol.

En présence de l'acide salicylique, le procédé précédent pourrait donner une réaction colorée présentant une certaine analogie avec celle de l'abrastol ; mais la coloration est orangée au lieu d'être rouge, et la réaction est beaucoup moins sensible. On n'obtient qu'une teinte à peine marquée avec un vin contenant o gr. 1 d'acide salicylique par litre ; on peut du reste distinguer ce dernier en ajoutant une goutte de perchlorure de fer très étendu sur le résidu de l'alcool amylique. Avec l'acide salicylique, on obtient une coloration violette persistant à l'ébullition, avec l'abrastol une coloration bleue qui disparaît à chaud. Si les deux antiseptiques se trouvaient réunis, l'acide salicylique n'existerait du reste jamais en quantité assez grande pour empêcher de caractériser la présence de l'abrastol.

La réaction est complètement masquée, lorsqu'on se trouve en présence de la fuschine S, de la safranine et de l'orangé II ; elle l'est plus ou moins par les éosines, l'orangé, les jaunes de naphtol, la citronine, le bleu de méthylène et le bleu alcalin ; mais il est facile d'éliminer ces matières colorantes ; si l'alcool amylique est colorée après le traitement de la substance alimentaire, il suffit, l'évaporation terminée, de reprendre le résidu par de l'acide acétique très dilué, ou, dans le cas du bleu alcalin, par de l'ammoniaque étendue d'eau, et d'évaporer de nouveau à sec sur un mouchet de laine blanche. En reprenant par l'eau, on dissout l'abrastol seul, et l'on termine comme en l'absence de matière colorante.

Le même traitement permettra de caractériser la présence du naphtol β et de ses dérivés.

Aldéhyde formique. — L'aldéhyde formique est surtout utilisée pour la conservation du lait, mais on peut la trouver encore dans d'autres aliments et boissons, comme les viandes, les fruits conservés et le cidre. On la recherche par les réactifs suivants qui fournissent directement des colorations.

Recherche par la phloroglucine. — On fait usage d'une solution de phloroglucine complètement incolore à 1 gr. par litre, et d'une solution à 10 o/o de NaOH de soude. On verse dans un tube à essai 5 cm^3 environ de lait, 2 à 3 cm^3 de la solution phloroglucine ; on agite, puis on ajoute 1 à 2 cm^3 de la solution alcaline.

Quand le lait est pur, le mélange prend une teinte blanc verdâtre et devient semi-transparent : si le lait est additionné de formol, il se développe une coloration rose saumon, fugace, qui disparaît au bout de quelques minutes. La coloration est très vive avec du lait formolé à la dose de 1/100000e, elle est encore nette à 1/500000e ; on peut encore la percevoir au millionième, par comparaison avec un lait pur.

Recherche par le phénol. — On distille environ 100 cm³ de lait et on recueille 20 à 25 cm³ de liquide. Au distillat, on ajoute quelques gouttes d'une solution aqueuse très diluée de phénol et on verse l'acide sulfurique concentré de telle façon que les deux liquides se mélangent aussi peu que possible. En présence de formaldéhyde, il se produit un anneau rouge carmin au contact de deux liquides.

Recherche par le perchlorure de fer. — Le lait formolé, traité par son volume d'acide sulfurique et quelques gouttes de perchlorure de fer, développe, surtout à chaud, une magnifique coloration violette.

Cette réaction est très sensible et permet facilement de reconnaître le lait formolé à la dose de 1/100000e.

Les réactions qui précèdent étant communes à plusieurs aldéhydes, on caractérise l'aldéhyde formique par le procédé suivant :

Procédé Trillat. — Ce procédé consiste à combiner l'aldéhyde formique avec la diméthylaniline et à oxyder la base ainsi obtenue par le bioxyde de plomb : on obtient une coloration bleue, stable à l'ébullition et correspondant à une réaction nettement définie. La diméthylaniline doit être rigoureusement rectifiée (point d'ébullition 192). On la conserve dans des flacons bouchés à l'abri de l'air et de la lumière.

On distille 100 cm³ du liquide contenant le formol, de manière à obtenir environ 25 cm³ de liquide distillé. Celui-ci est additionné d'un demi centimètre cube de diméthylaniline et de 5 cm³ d'acide sulfurique à 1 p. 100 dans un petit flacon que l'on bouche et que l'on place sur un bain-marie à une température d'environ 50 degrés. Après une heure de chauffage, la condensation est terminée ; on verse le contenu du flacon dans un ballon d'un demi-litre. On étend à environ 100 cm³ et on alcalinise fortement avec 5 cm³ de lessive de soude. On relie le ballon d'une part, avec un récipient contenant de l'eau et d'autre part avec un réfrigérant incliné ; on chauffe le ballon et on fait passer en même temps un violent courant de vapeur d'eau, de manière à chasser complètement la diméthylaniline, ce que l'on reconnaît lorsqu'il ne passe plus de gouttelettes huileuses (durée du passage de la vapeur environ dix minutes).

La base résultant de la combinaison de la diméthylaniline et du formol reste dans le résidu. Il suffit, pour une recherche qualitative, d'aciduler le liquide avec de l'acide acétique, d'en prélever quelques centimètres cubes et d'ajouter une trace de bioxyde de plomb en suspension dans l'eau (2 à 3 gr. en suspension dans 100 cm³ d'eau) pour voir apparaître à l'ébullition la coloration bleue, caractéristique de l'hydrol, qui disparaît à froid et reparaît à chaud.

Pour doser la formaldéhyde, on opère sur la totalité du liquide alcalin,

que l'on traite par l'éther. Par évaporation de l'éther, on obtient les cristaux de tétraméthyldiamidodiphénylméthane, du poids desquels on déduit celui de l'aldéhyde formique : $CH^2(C^6H^4N.2CH^3)^2$.

Recherche de la formaldéhyde polymérisée. — La formaldéhyde peut se rencontrer dans les aliments à l'état polymérisé, soit qu'on l'ait ajouté à cet état, soit que la polymérisation se soit produite spontanément. Dans ce cas, par suite de son insolubilité incomplète dans l'eau, les réactions colorées donnent souvent un résultat négatif. On devra, dans ce cas, avoir recours au procédé à la diméthylaniline, qui dépolymérise le trioxyméthylène.

§ 2. — **Recherche des édulcorants.** — *Saccharine.* — La saccharine (sufimide benzoïque C^6H^4 — SO^2 — CO — NH), est couramment utilisée dans les éléments liquides ou solides, non comme édulcorant, mais comme antiseptique.

Le produit ou le liquide provenant d'un épuisement par l'eau ou l'alcool est évaporé ou soumis à la distillation, pour en séparer l'alcool ; on ajoute ensuite un excès d'acétate neutre de plomb en milieu acide (Si le liquide n'est pas suffisamment acide, on ajoute 1 p. 100 d'acide acétique cristallisable). L'excès de plomb est séparé de la solution par précipitation à l'aide d'un excès d'acide sulfurique ; on filtre ensuite.

La solution acide ainsi obtenue est épuisée à trois reprises par agitation chaque fois avec moitié de son volume d'éther.

On évapore ce dissolvant, puis on reprend le résidu par 10 cm^3 d'acide sulfurique à $\frac{1}{10}$ et on chauffe au bain-marie, en ajoutant peu à peu du permanganate de potasse en solution saturée jusqu'à coloration persistante.

La liqueur ainsi obtenue, quelle qu'ait été sa composition primitive, ne peut contenir ni acide salicylique, ni éther salicylique, ni aucun produit capable de masquer soit le goût, soit les réactions de la saccharine. Elle est alors agitée trois fois, avec moitié de son volume de benzine. La solution benzénique décantée, filtrée, est évaporée à sec. Le résidu est repris par 2 cm^3 d'eau chaude. Une goutte de la solution est prélevée pour rechercher la saveur sucrée. Si le résultat est positif, le reste de la liqueur est versé dans un tube à essai et la capsule rincée avec 2 cm^3 d'une solution de soude à 3 p. 100 de NaOH. Les liqueurs réunies sont évaporées à sec, en ayant soin que l'opération ne soit trop longue, par crainte de carbonatation totale de l'alcali. Le tube à essai est alors relié à un thermomètre par deux bagues de caoutchouc, de façon à ce que le bout du thermomètre soit sur un même plan que le fond du tube. Le tout est porté dans un bain de soudure des plombiers, préalablement chauffé, et y est maintenu pendant une minute à 270 degrés. Le résidu est dissous dans l'acide sulfurique à $\frac{1}{10}$, la solution est agitée avec de la benzine, celle-ci décantée et filtrée est agitée avec 1 cm^3 de la solution ferrique employée pour la recherche de l'acide salicylique. On observe la

coloration violette, caractéristique de la présence d'acide salicylique, si le produit traité contenait de la saccharine.

Sucramine et dérivés de la saccharine. — La sucramine est le sel ammoniacal de la saccharine ; elle présente donc tous les caractères de la saccharine, sauf la solubilité dans le solvant de la sulfimide.

En solution aqueuse, elle ne passe pas dans l'éther ou la benzine lorsqu'on l'agite avec ces dissolvants ; il est donc nécessaire d'acidifier par l'acide sulfurique avant de procéder à l'épuisement.

Dulcine. — La dulcine, ou paraphénétolcarbamide $C^2H^5O.C^6H^4.NH.CO.NH^2$, est jusqu'ici moins répandue que la saccharine.

La matière est directement traitée par le chloroforme, qui extrait la dulcine.

S'il s'agit d'un liquide, comme le vin, on l'additionne de carbonate de plomb et on évapore au bain-marie pour obtenir une pâte épaisse. Le résidu est traité par l'alcool ; l'extrait alcoolique évaporé à sec est épuisé à plusieurs reprises avec de l'éther. L'extrait éthéré filtré laisse déposer la dulcine à l'état pur. On peut la connaître par son goût sucré et son point de fusion (173-174 degrés). On la caractérise en outre par les réactions suivantes :

a) La dulcine est mise en suspension dans un peu d'eau ; on ajoute 5 à 8 gouttes d'une solution de nitrate de mercure, exempte d'acide nitrique, puis on chauffe 8 à 10 minutes au bain-marie bouillant. Il se forme une faible coloration violette, qui s'accroît par addition d'une petite quantité de peroxyde de plomb.

b) La dulcine est chauffée peu de temps, avec 3 à 4 gouttes de phénol et d'acide sulfurique concentrée, puis étendue avec de l'eau et additionnée d'ammoniaque. A la surface du contact des deux liquides, non miscibles immédiatement, il se forme une zone bleue.

Analyse des sucres commerciaux

Le *Journal Officiel* n'a pas publié de méthode officielle d'analyse des sucres ; cependant la plupart des laboratoires utilisent la méthode suivante de MM. A. Girard et de Luynes, dite ***Méthode d'analyse commerciale officielle des sucres*** [1].

La prise d'essai est de 16 gr. 19 [2], d'après la détermination de de MM. A. Girard et de Luynes, qui ont trouvé pour le pouvoir rotatoire du sucre $[\alpha]_D = 67°31'$ ou $67°18'$.

Les auteurs recommandent de peser 80 gr. 95 de sucre, qu'on dissout dans 160 cm^3 d'eau environ ; on décante après repos sur un filtre en recevant le liquide dans un vase jaugé de 250 cm^3 ; on lave quatre ou cinq

[1] Voir l'échantillonnage des sucres, p. 487.
[2] Appareils français.

fois le premier vase, on complète les 250 cm³ avec les eaux de lavage et l'on agite pour rendre le liquide homogène.

1° On dose le sucre au polarimètre sur 50 cm³ en ajoutant du sous-acétate de plomb, complétant à 100 cm³, filtrant et examinant le liquide filtré au tube de 20 cm.

On pratique l'interversion sur 50 cm³ en ajoutant 5 cm³ d'acide chlorhydrique pur et complétant 100 cm³, puis chauffant une demi-heure à 68°, laissant refroidir et examinant au tube de 20 cm.

Les sels existant dans la betterave n'influent presque pas sur le pouvoir rotatoire du sucre. Le pouvoir rotatoire de l'asparagine est annulé en ajoutant 10 o/o d'acide acétique. La chaux diminue beaucoup le titre du sucre ; mais on la reconnaît en faisant passer dans la solution un courant d'acide carbonique ; on peut la précipiter par l'oxalate d'ammonium, qui est optiquement sans action sur le sucre.

2° On dose le sucre réducteur, soit par la méthode habituelle, soit en faisant bouillir la solution de sucre, indiquée plus haut, avec un excès de liqueur de Fehling titrée ; on ramène rapidement le tout à un volume déterminé, on filtre ou on laisse reposer, et sur la moitié du liquide on dose le cuivre en excès par une solution titrée de sulfure de sodium, en présence d'un excès d'ammoniaque jusqu'à décoloration. Chaque centimètre cube de Fehling consommé = 0 gr. 005 de sucre réducteur.

M. Aimé Girard trouve préférable de faire bouillir la liqueur de Fehling et d'y faire couler un volume déterminé de solution sucrée, tel que le Fehling reste en excès ; on filtre bouillant, on lave jusqu'à ce que l'eau filtrée ne soit plus alcaline, et on pèse à l'état de protoxyde, ou de cuivre métallique, en réduisant par un courant d'hydrogène dans un creuset de Rose. Cu $\times$ 0,569 = sucre réducteur ; on peut aussi redissoudre le protoxyde de cuivre dans de l'alun de fer additionné d'acide sulfurique et titrer au permanganate le protoxyde de fer formé, en diluant avec de l'eau bouillie.

3° Dosage de l'eau par dessiccation à 110°, sur 1 ou 2 gr. de sucre ;

4° Le résidu du dosage de l'eau est incinéré et fournit les cendres totales ;

5° On introduit, à l'aide d'une pipette spéciale, 12 cm³ 25 de solution sucrée, soit 4 gr. de sucre, dans une capsule de platine tarée, avec 1 cm d'acide sulfurique. On évapore deux heures à 130° et on calcine au moufle, puis on pèse le résidu salin qui constitue les cendres solubles sulfatées ;

6° En retranchant de 100 les quatre premiers chiffres trouvés plus haut, le reste représente la matière organique indéterminée.

Calcul de l'analyse. — Du poids des cendres sulfatées on déduit 1/10ᵉ pour avoir à peu près le poids des cendres normales, qu'on multiplie par 5 ; on déduit ce produit du titre saccharimétrique trouvé dans l'interversion ; de la différence on déduit encore le poids du sucre réducteur multiplié par 2 ; le reste représente le rendement imposable de sucre. M. Aimé Girard propose de multiplier par 4 les cendres corrigées, par 2

le glucose, et de retrancher du titre saccharimétrique les deux produits, plus 1,5 qui représente les déchets de fabrication.

D'après DUBRUNFAUT, le coefficient des cendres serait 3,73.

En Belgique, on déduit du titre saccharimétrique le poids des cendres quintuplé et le poids du glucose.

Analyse aux 4/5. — Dans la méthode d'analyse dite aux 4/5, on évalue la matière organique indéterminée en admettant que son poids est égal aux 4/5 de celui des cendres ; alors, en retranchant de 100 les quantités de l'eau, du glucose, des cendres et les 4/5 des cendres, la différence serait la saccharose. Cette méthode n'est pas exacte.

Le dosage des cendres, d'après la méthode officielle indiquée plus haut, nécessite une pipette spéciale. On opère aussi de la manière suivante : on dose l'eau sur 5 gr. dans une capsule en platine ; au résidu on ajoute 2 cm^3 d'acide sulfurique, on calcine au rouge sombre, on mouille le charbon et on laisse sécher à 100°, puis on termine l'incinération au mouffle. Sur un autre essai on détermine la matière minérale insoluble, qu'on déduit des cendres sulfatées trouvées.

Echantillonnage des sucres[1]. — Il n'y a aucune indication spéciale pour la manière de prélever les échantillons sur un lot de sacs de sucre.

Il est certain que l'échantillon représentera d'autant mieux la moyenne qu'on aura sondé un plus grand nombre de sacs.

Dans certains cas on prélève même un échantillon de tous les sacs. Dans d'autres cas on ne prélève un échantillon que sur 10 o/o des sacs environ.

Evidemment quand la fabrication est très régulière et que le mélange des sucres est fait avant le remplissage des sacs, la composition du sucre varie très peu d'un sac à l'autre, mais, quand on remplit les sacs au fur et à mesure de la préparation au sortir de la turbine, la composition varie parfois notablement d'un sac à un autre.

Il est donc préférable en tous cas de prendre des échantillons sur tous les sacs ou tout au moins sur un grand nombre et en sondant à des hauteurs différentes surtout pour les sacs qui auraient eu quelque temps de magasinage et dont le sucre, parfois de bas titrage, aurait pu donner le temps à l'égout ou à la mélasse de se séparer des cristaux de sucre. Lorsqu'on sonde les sacs on doit faire attention d'éliminer de la prise d'échantillon la partie de la toile qui a pu venir avec la sonde.

Tous les sondages réunis sur un papier glacé sont bien mélangés et avec la masse on prépare une série d'échantillons destinés au service de la régie, à la sucrerie et le plus souvent aussi aux acheteurs du sucre.

Pour la sucrerie et les parties intéressées, les sucres sont placés dans des flacons de verre d'une contenance de 100 gr. environ, bouchés, scellés à la cire et étiquetés.

[1] Partie non officielle.

Pour la régie française on remplit des boîtes en fer blanc de forme cylindrique, ficelées et cachetées.

Les échantillons sont envoyés aux laboratoires régionaux, et après analyse les bulletins sont expédiés au bureau de la régie de chaque usine qui en donne connaissance à la sucrerie.

La sucrerie accepte ou n'accepte pas l'analyse suivant qu'elle a procédé ou non à des essais sur chaque lot.

Lorsqu'il y a refus il est procédé à une seconde analyse du double de l'échantillon et d'après cette seconde analyse on voit s'il y a lieu de modifier le résultat de la première. La loi indique les écarts que l'on peut admettre sans qu'il en résulte une modification de l'analyse première et ceux qui peuvent donner lieu à une rectification.

La régie ne fait pas le dosage de l'humidité. Dans les conditions ordinaires de l'expédition des boîtes on peut admettre qu'il n'y a pas de dessiccation sensible des échantillons de sucre malgré une fermeture incomplètement hermétique.

Cependant lorsque l'échantillon peut attendre plusieurs jours entre le moment de la préparation de l'échantillon et le moment de l'analyse (durée de transport, jours de fête suivant ou précédant un dimanche) on peut aussi admettre qu'il se produise une légère dessiccation ce qui augmente le titre du sucre. Il faut peu de chose pour qu'il y ait une perte en eau de 0,05 à 0,10. Or il y a une certaine proportion d'échantillons de sucre dont le titrage définitif (rendement commercial) ne dépasse que de 0,02 à 0,08 l'unité de titrage. Par conséquent il est admissible que certains sucres analysés de suite auraient pu donner un titrage par exemple de 94,96 au lieu de 95,02 ce qui fait de suite une différence sensible au point de vue des droits.

Du reste on a reconnu qu'il pouvait y avoir en effet dans certains cas une légère dessiccation et M. Urban (de Prague) a proposé d'assurer la fermeture des boîtes au moyen d'une bande de toile spéciale dite « Chatterton » très facile à appliquer et également à enlever au moment de l'analyse.

Dans les échantillons de sucres envoyés dans les boîtes en fer blanc on peut quelquefois constater des écarts sensibles dans le dosage des cendres; en les examinant de près on peut reconnaître que cela tient à la présence de particules de fer provenant de la boîte elle-même rouillée à quelques endroits au bout d'un certain temps de service.

Documents divers

Décret du 28 juillet 1908 portant règlement d'administration publique pour l'application de la loi du 1er août 1905 sur la répression des fraudes dans la vente des marchandises et des falsifications des denrées alimentaires et des produits agricoles, en ce qui concerne les liqueurs et sirops.

Le Président de la République française,

Sur les rapports des ministres de la Justice, de l'Intérieur, des Finances, de l'Agriculture, du Commerce et de l'Industrie,

Vu la loi du 1er août 1905 sur la répression des fraudes dans la vente des marchandises et des falsifications des denrées alimentaires et des produits agricoles, et notamment l'article 11 ainsi conçu :

« Il sera statué par des règlements d'administration publique sur les mesures à prendre pour assurer l'exécution de la présente loi, notamment en ce qui concerne :

« 1° La vente, la mise en vente, l'exposition et la détention des denrées, boissons, substances et produits qui donneront lieu à l'application de la présente loi ;

« 2° Les inscriptions et marques indiquant soit la composition, soit l'origine des marchandises, soit les appellations régionales et de crus particuliers que les acheteurs pourront exiger sur les factures, sur les emballages ou sur les produits eux-mêmes, à titre de garantie de la part des vendeurs, ainsi que les indications extérieures ou apparentes nécessaires pour assurer la loyauté de la vente et de la mise en vente » ;

Vu le décret du 31 juillet 1906, réglementant les prélèvements, analyses et expertises pour l'application de la loi susvisée du 1er août 1905 en ce qui concerne les boissons, les denrées alimentaires et les produits agricoles ;

Vu la loi du 30 janvier 1907 (art. 17) interdisant, dans la fabrication des absinthes, bitters, amers et produits similaires, l'emploi de tout produit chimique pour suppléer aux essences naturelles provenant de la macération ou de la distillation des plantes, ainsi que de l'importation, la circulation et la mise en vente des absinthes, bitters, amers, et produits similaires contenant ces ingrédients chimiques ;

Le Conseil d'Etat entendu,

Décrète :

Article premier. — La dénomination de « liqueur » est réservée aux eaux-de-vie ou alcools aromatisés soit par macération de substances végétales, soit par distillation en présence de ces mêmes substances, soit par addition des produits de la distillation desdites substances en présence de l'alcool ou de l'eau, soit par l'emploi combiné de ces divers pro-

cédés. Les préparations ainsi obtenues peuvent être édulcorées au moyen de sucre, de glucose ou de miel.

Art. 2. — Il est interdit de détenir ou de transporter en vue de la vente, de mettre en vente ou de vendre sous les dénominations fixées au présent article, des produits autres que ceux ayant, aux termes dudit article, un droit exclusif à ces dénominations :

1° La dénomination de « sirop » ou de « sirop de sucre » est réservée aux dissolutions de sucre (saccharose) dans l'eau ;

2° La dénomination de « sirop » accompagnée de l'indication de l'espèce ou des espèces prédominantes de fruits entrant dans la fabrication, est réservée aux sirops composés de sucre ou de sirop de sucre et de jus de fruits.

Toutefois, la dénomination de sirops de « citron », de « limon », ou « d'orange » peut s'appliquer aux sirops composés de sirop de sucre additionné d'acide citrique et de l'alcoolat de ces fruits ou de leur essence ;

3° La dénomination de « sirop de grenadine » est réservée au sirop de sucre additionné d'acide citrique ou d'acide tartrique et aromatisé au moyen de substances végétales ;

4° La dénomination de « sirop d'orgeat » est réservée au sirop composé de sucre et de lait d'amandes ;

5° La dénomination de « sirop de moka » ou de « sirop de café » est réservée au sirop de sucre additionné d'extrait de café ;

6° La dénomination de « sirop de gomme » est réservée au sirop de sucre additionné de gomme arabique ou de gomme du Sénégal dans la proportion minimum de 20 gr. par litre.

Art. 3 — Doivent être désignés sous leur nom spécifique suivi du terme « fantaisie » ou de tout autre qualificatif différenciant le produit de ceux visés à l'article précédent :

1° Les sirops dans la préparation desquels le glucose est substitué même partiellement au sucre (saccharose) ;

2° Les sirops additionné d'acide tartrique autres que le sirop de grenadine ;

3° Les sirops additionnés d'acide citrique autres que les sirops de citron, de limon, d'orange ou de grenadine.

Art. 4. L'emploi dans la fabrication des liqueurs et des sirops, de matières colorantes, est autorisé dans les conditions fixées à l'article 7 ci-dessous, sans qu'il soit nécessaire de faire mention de cet emploi dans la dénomination spécifique du produit.

Toutefois, lorsque les liqueurs ou les sirops de cassis, de cerises, de merises, de groseilles ou de framboises ont été additionnés d'une matière colorante, leur dénomination spécifique doit être accompagnée du qualificatif « coloré », ou du terme « fantaisie ».

Art. 5. — Lorsque l'arome des liqueurs ou sirops est obtenu, même partiellement, par addition de produits chimiques, dans les conditions fixées à l'article 7 ci-dessous, les liqueurs et sirops doivent être désignés sous leur nom spécifique accompagné du qualificatif « artificiel ».

Art. 6. — Dans les inscriptions et marques servant à désigner les produits visés au présent décret, la dénomination du produit et le qualificatif qui l'accompagne ou les termes « fantaisie », « coloré » ou « artificiel » doivent être imprimés en caractères identiques.

Art. 7. — Est interdit l'emploi, dans la fabrication des liqueurs et sirops :

1° De matières colorantes autres que celles dont l'usage est déclaré licite par arrêtés pris de concert, par les ministres de l'Intérieur et de l'Agriculture, sur l'avis du Conseil supérieur d'hygiène publique et de l'Académie de médecine ;

2° De produits chimiques aromatiques et de substances amères autres que ceux autorisés dans les conditions ci-dessus et sans préjudice des interdictions spéciales édictées par l'article 17 de la loi susvisée du 30 janvier 1907 ;

3° De produits antiseptiques dont l'emploi ne serait pas déclaré licite dans les formes fixées au paragraphe premier du présent article ;

4° De résines en ce qui concerne les absinthes et liqueurs similaires.

Art. 8. — Dans les établissements où s'exerce le commerce de détail des liqueurs et sirops, il doit être apposé d'une manière apparente sur les récipients, emballages, casiers ou fûts, une inscription indiquant la dénomination sous laquelle les liqueurs et sirops sont mis en vente.

Les inscriptions doivent être rédigées sans abréviation et disposées de façon à ne pas dissimuler la dénomination du produit.

Art. 9. — L'emploi de toute indication ou signe susceptible de créer dans l'esprit de l'acheteur une confusion sur la nature ou sur l'origine des produits visés au présent décret, lorsque d'après la convention ou les usages la désignation de l'origine attribuée à ces produits devra être considérée comme la cause principale de la vente, est interdit en toutes circonstances et sous quelque forme que ce soit, notamment :

1° Sur les récipients et emballages ;

2° Sur les étiquettes, capsules, bouchons, cachets ou tout autre appareil de fermeture ;

3° Dans les papiers de commerce, factures, catalogues, prospectus, prix-courants, enseignes, affiches, tableaux-réclames, annonces ou tout autre moyen de publicité.

Art. 10. — Un délai de six mois, à dater de la publication du présent règlement, est accordé aux intéressés pour se conformer aux prescriptions des articles 3, 4, 5, 6, 8 et 9, en ce qui concerne les inscriptions réglementaires.

Art. 11. — A titre transitoire, les arrêtés ministériels prévus à l'article 7 ci-dessus pourront être pris sans le double avis préalable de l'Académie de médecine et du Conseil supérieur d'hygiène publique, sauf revision desdits arrêtés, après avis de ces deux corps, dans l'année qui suivra la publication du présent décret.

Art. 12. — Les ministres de la Justice, de l'Intérieur, des Finances, de l'Agriculture, du Commerce et de l'Industrie sont chargés, chacun en ce

qui le concerne, de l'exécution du présent décret, qui sera publié au *Journal officiel* de la République française et inséré au *Bulletin des lois*.

Arrêté du 4 août 1908 concernant les matières colorantes dont l'emploi est autorisé pour la fabrication des liqueurs et sirops.

Le président du conseil, ministre de l'Intérieur et le ministre de l'Agriculture,

Vu la loi du 1er août 1905 sur la répression des fraudes dans la vente des marchandises et des falsifications des denrées alimentaires et des produits agricoles ;

Vu le décret du 28 juillet 1908, portant règlement d'administration publique pour l'application de la loi du 1er août 1905 aux sirops et liqueurs et notamment les articles 7 et 11 ainsi conçus :

« Art. 7. — Est interdit l'emploi dans la fabrication des liqueurs et sirops ;

« 1° De matières colorantes autres que celles dont l'usage est déclaré licite par arrêtés pris de concert, par les ministres de l'Intérieur et de l'Agriculture, sur l'avis du conseil supérieur d'hygiène publique et de l'académie de médecine.

« Art. 2. — A titre transitoire, les arrêtés ministériels prévus à l'article 7 ci-dessus pourront être pris sans le double avis préalable de l'académie de médecine et du conseil supérieur d'hygiène publique, sauf revision desdits arrêtés, après avis de ces deux corps, dans l'année qui suivra la publication du présent décret » ;

Vu l'avis émis par le conseil supérieur d'hygiène publique,

Arrêtent ;

Art. 1er. — Est autorisé dans la fabrication des liqueurs et sirops l'emploi des matières colorantes ci-après énumérées :

1° Matières colorantes végétales à l'exception de la gomme-gutte et de l'aconit napel ;

2° Matières colorantes dérivées de la houille :

Couleurs roses

Eosine (tétrabromo-fluorescéine).

Erythrosine (dérivés méthylés et éthylés de l'éosine).

Rose bengale-phloxine (dérivés iodés et bromés de la fluorescéine chlorée).

Rouges de Bordeaux. — Ponceau (résultant de l'action des dérivés sulfoconjugués du naphtol sur les diazoxylines).

Fuchsine acide (sans arsenic et préparée par le procécé Coupier).

Couleur jaunes

Jaune acide, jaune d'or, etc. (dérivés sulfo-conjugués du naphtol).

Couleurs bleues

Bleu de Lyon, bleu lumière, bleu Coupier, etc. (dérivés de la rosaniline triphénylée ou de la diphénylamine).

Couleurs vertes

Mélanges de bleu et de jaune ci-dessus.

Vert malachite (éther chlorhydrique du tétraméthyldiamidotriphénylcarbinol).

Couleur violette

Violet de Paris ou méthylaniline.

Art. 2. — Le directeur de l'hygiène et de l'assistance publiques et le chef du service de la répression des fraudes sont chargés, chacun en ce qui le concerne, de l'exécution du présent arrêté.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE XXII

Sucre de betterave

CHAPITRE XXIII

Sucre de canne

CHAPITRE XXIV

Amidon — Dextrine — Glucose

APPENDICE

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

TRAITÉ COMPLET

D'ANALYSE CHIMIQUE

APPLIQUÉE AUX

ESSAIS INDUSTRIELS

TRAITÉ COMPLET

D'ANALYSE CHIMIQUE

APPLIQUÉE AUX

ESSAIS INDUSTRIELS

PAR

J. POST
PROFESSEUR HONORAIRE A L'UNIVERSITÉ DE GŒTTINGUE

B. NEUMANN
PROFESSEUR A LA TECHNISCHE HOCHSCHULE DE DARMSTADT

Avec la collaboration de nombreux chimistes et spécialistes

DEUXIÈME ÉDITION FRANÇAISE ENTIÈREMENT REFONDUE

Traduite d'après la troisième édition allemande et augmentée de nombreuses additions

PAR

G. CHENU
INGÉNIEUR E. P. C.

M. PELLET
INGÉNIEUR I. N. A.

Licenciés ès-sciences

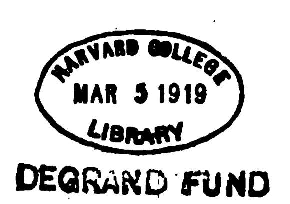
TOME SECOND. — TROISIÈME FASCICULE

BIÈRE. — VIN. — CIDRE ET POIRÉ. — ALCOOL ET LEVURE PRESSÉE VINAIGRE ET ESPRIT DE BOIS. — SUPPLÉMENT AU TOME II

Avec 85 figures dans le texte

PARIS
LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN ET FILS
LIBRAIRES DE S. M. LE ROI DE SUÈDE
6, RUE DE LA SORBONNE, 6

1910



CHAPITRE XXV

BIÈRE

Par le professeur Dr H. Vogel et le professeur Dr C. Bleisch (Weihemstephan

Généralités

Définition adoptée par les Congrès internationnaux pour la répression des fraudes alimentaires

[*Définition.* — La bière est la boisson obtenue par la fermentation alcoolique d'un moût fabriqué avec du houblon, du malt d'orge et additionné de levure].

Contrôle de la fabrication

Dans ces derniers temps on a reconnu en brasserie que le contrôle technique et scientifique de la fabrication est très important pour obtenir toujours un produit régulier. Dans ce but, un certain nombre de brasseries et surtout les plus importantes, ont installé des laboratoires très bien outillés dans leurs usines ; ces laboratoires permettent le contrôle constant de la fabrication. Mais un grand nombre de brasseries qui ne possèdent pas de laboratoire, font effectuer les analyses de temps en temps soit dans des laboratoires spéciaux, soit dans les laboratoires commerciaux. On soumet à l'analyse les matières premières, l'eau, l'orge, le houblon, la poix, le malt, la bière, etc. Les inspecteurs de l'Etat et des communes qui ont à surveiller la qualité de la bière comme substance alimentaire se contentent habituellement d'essayer la bière elle-même au point de vue de la présence de matières antiseptiques (ajoutées à la bière pour assurer sa conservation), et d'autres substances prohibées.

Matières premières

Eau[1]

Comme pour toutes les analyses d'eau, le prélèvement de l'échantillon constitue une opération importante et il est préférable, en général, d'en confier l'exécution au chimiste chargé de l'analyse.

[1] Voir aussi le chapitre « Eaux et eaux résiduaires ».

S'il s'agit par exemple d'une eau provenant d'un puits muni d'une pompe, il faudra évidemment pomper préalablement jusqu'à ce que tout le contenu du tuyau soit éliminé. Dans le cas où l'eau est amenée par des conduites, on la laissera de même couler quelque temps. Il sera bon aussi de donner une description exacte de la situation locale, lorsque le chimiste ne peut prélever lui-même l'échantillon. Dans le cas d'analyse biologique, il faut prélever l'échantillon en suivant les règles habituelles afin de ne pas introduire d'organismes étrangers.

On peut dire en général que toute eau potable peut être utilisée en brasserie. L'influence de la composition de l'eau sur la qualité de la bière n'est certainement pas sans importance, mais on l'a fréquemment exagérée. Dans la fabrication de la bière blonde, la présence d'une grande quantité de carbonate de calcium et de carbonates alcalins n'est pas favorable, car ils produisent une coloration plus ou moins forte de la bière.

Les déterminations les plus importantes pour l'essai d'une eau destinée à la brasserie sont les suivantes : résidu solide, chaux et magnésie (dureté), fer, acide sulfurique, chlore, acide azotique, acide azoteux, ammoniaque, acides phosphoriques, substances organiques. L'analyse qualitative donne déjà fréquemment des renseignements sur la qualité d'une eau.

L'analyse qualitative comprend les points suivants :

1. *Odeur, goût, limpidité*. — On prend un flacon de 100 cm^3 qu'on remplit presque complètement d'eau à essayer ; on le ferme avec un bon bouchon de liège et on le chauffe au bain-marie jusqu'à 40 à 50°C. On ouvre le flacon et on soumet immédiatement à l'odorat les gaz qui s'en échappent.

On reconnaît ainsi la présence d'hydrogène sulfuré, de gaz d'éclairage, etc. L'eau provenant des terrains bitumineux a aussi une odeur désagréable. Il en est de même pour le goût.

Si l'eau n'est pas claire, il faut s'assurer que la prise d'échantillon a été bien faite et que le trouble est dû ou non à des causes accidentelles comme par exemple des pluies violentes.

2. *Ammoniaque*. — On la recherche au moyen du réactif de Nessler (iodure de mercure et iodure de potassium). On ajoute 10 gouttes de lessive de potasse et de solution de carbonate de soude à 100 ou 150 cm^3 d'eau ; la liqueur limpide est séparée par décantation du précipité qui s'est déposé et on lui ajoute quelques gouttes de réactif de Nessler. La moindre trace d'ammoniaque est alors décelée par une coloration jaune-rougeâtre. Il faut avoir soin d'effectuer la réaction dans une pièce absolument exempte d'ammoniaque.

On a des difficultés lorsqu'on est en présence des substances albuminoïdes ou gélatineuses, car dans ce cas la réaction de Nessler n'est pas très nette[1].

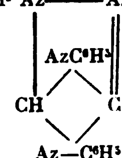
[1] Bibliographie : Emmerling, *Wochenschr. f. Brauerei*, 1902, p. 364.
Winkler. *Zeitschr. f. angew. Chem.*, 1902, p. 290.
Bayer, *Chem. Zeitung*, 1903, p. 809.

3. *Acide nitrique.* — On le recherche qualitativement de préférence avec la diphénylamine. La réaction est très nette mais elle présente l'inconvénient de ne pas donner une réaction plus intense dans le cas de fortes teneurs en acide azotique que dans celui où cet acide n'existe qu'en faible proportion. Brand a étudié soigneusement la méthode et l'a décrite comme suit[1] : on dissout 1 à 2 cgr. de diphénylamine dans quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et on dilue avec 50 cm³ d'acide chlorhydrique à 5 à 10 o/o. On ajoute 3 à 4 gouttes de cette solution à 1 cm³ environ de l'eau à essayer, on ajoute encore 2 cm³ d'acide sulfurique en agitant. Busch[2], a décrit une nouvelle recherche de l'acide azotique par le nitron[3], elle est jusqu'à présent peu employée.

4. *L'acide nitreux* donne avec la diphénylamine la même réaction que l'acide nitrique. Il est préférable de le déceler à l'aide de l'empois à l'iodure de zinc. On acidifie par l'acide acétique 100 cm³ de l'eau à essayer et on distille dans une cornue de verre. Le distillat est additionné de 20 gouttes d'acide sulfurique dilué et de quelques gouttes d'empois d'amidon à l'iodure de zinc. En présence d'acide azoteux il se produit une coloration bleue au bout de 5 à 10 minutes. L'essai peut être effectué sans distillation préalable, mais dans ce cas il peut se produire facilement des erreurs, car les sels de sesquioxyde de fer donnent également des colorations semblables. Lunge[4] a indiqué la méthode suivante pour la recherche de l'acide nitreux : on dissout par une longue ébullition 0 gr. 1 d'α-naphtylamine pure dans environ 100 cm³ d'eau et on ajoute 5 cm³ d'acide acétique cristallisable. A ce liquide on ajoute une solution de 1 gr. d'acide sulfanilique dans 100 cm³ d'eau. Ce mélange qui présente souvent une faible coloration rose peut en être débarrassé par filtration sur de la poudre de zinc. Pour rechercher l'acide nitreux on ajoute quelques centimètres cubes du réactif ainsi préparé à 20 cm³ d'eau. L'acide azoteux est décelé par une coloration rose et cette réaction est très sensible.

Pour rechercher l'acide azotique en présence d'acide nitreux Lunge et Lwoff proposent l'emploi de la brucine qui ne réagit que sur l'acide nitrique[5]. On emploie une solution de 0 gr. 2 de brucine dans 100 cm³ d'acide sulfurique concentré. La faible coloration rose de cette solution ne gêne pas la réaction.

[1] *Zeitschr. für d. ges. Brauwesen*, 1900, p. 101.
[2] *Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs w. Genussmittell*, 1905, p. 465.
[3] Endanilo-dihydro 3,5, diphényl 1,4, triazol 1, 3, 4 (acétate).



[4] *Zeitschr. f. angew. Chem.*, 1889, Liv. 23, et 1894, p. 349.
[5] *Zeitsch. f. angew. Chem.* 1894, p. 347.

5. *Acide phosphorique.* — On recherche l'acide phosphorique à l'aide du molybdate d'ammoniaque. On évapore 100 à 150 cm³ d'eau, on humecte le résidu avec de l'acide azotique et on évapore à nouveau ; le résidu est maintenu une heure environ à 140-150° C. puis repris par l'acide azotique, on filtre et on ajoute du molybdate d'ammoniaque. Un précipité jaune (une coloration jaune ne suffit pas) indique la présence d'acide phosphorique.

6. *De grandes quantités de substances organiques* se reconnaissent au brunissement par calcination du résidu de l'évaporation ; il ne faut pas le confondre avec le brunissement produit par le fer et il doit disparaître par une calcination prolongée.

7. *Le chlore* peut être décelé en ajoutant un peu de nitrate d'argent à de l'eau acidulée par l'acide azotique.

En ce qui concerne les résultats de l'analyse qualitative il faut rejeter en brasserie toutes les eaux qui contiennent de l'ammoniaque ou de l'acide nitreux.

Le chlore, l'acide phosphorique et les substances organiques si elles existent en grande quantité peuvent indiquer, à moins de circonstances anormales, que l'eau a reçu des infiltrations de fumier, de matières fécales, etc , qui la rendent habituellement inutilisable.

L'analyse quantitative de l'eau est absolument nécessaire pour tous les nouveaux forages de puits dans une usine et principalement lors de l'établissement de nouvelles brasseries.

Dans l'analyse quantitative on détermine :

1. Le *résidu solide* par évaporation de 300 à 500 cm³ d'eau et dessiccation jusqu'à poids constant. L'eau doit être filtrée préalablement s'il y a lieu.

2. La *chaux* (CaO) et la *magnésie* (MgO) sont dosées pondéralement, la première par précipitation à l'état d'oxalate de chaux, la seconde à l'état de pyrophosphate de magnésie. La chaux peut également être dosée par titrage au permanganate de la quantité d'acide oxalique nécessaire pour précipiter la chaux.

La dureté d'une eau peut être facilement calculée à l'aide de la formule suivante d'après le nombre de mgr. CaO et MgO contenus dans un litre d'eau :

$$\text{Dureté (allemande)} = \frac{\text{mgr. CaO} + (\text{mgr. MgO} \times 1{,}14)}{10}.$$

La méthode basée sur l'emploi de la solution de savon est inexacte et ne sert que pour la détermination approximative du degré de dureté. La solution de savon est titrée avec une solution de 0 gr. 523 de chlorure de baryum cristallisé dans 1 litre d'eau. 100 cm³ de cette solution correspondent à 12 degrés de dureté (allemande). Si l'on veut avoir une méthode simple et pratique pour calculer la quantité de carbonate de soude nécessaire pour l'épuration voir Brand [1].

[1] *Zeitschr. d. ges. Brauwesen*, 1903, n° 50.

[On peut aussi considérer pour l'eau la dureté totale, la dureté permanente et la dureté temporaire dont voici les définitions [1] :

La dureté totale d'une eau est le degré hydrotimétrique de cette eau non bouillie ; elle correspond aux différents sels de chaux et de magnésie.

La dureté permanente est exprimée par le degré hydrotimétrique de l'eau après ébullition ; elle correspond aux sulfates de ces mêmes bases.

La dureté temporaire est égale à la différence entre les duretés totale et permanente et correspond aux bicarbonates].

3. *L'acide sulfurique* (SO^3) est dosé à l'état de sulfate de baryum par précipitation au moyen du chlorure de baryum.

4. Le *chlore* est dosé volumétriquement avec une solution décinormale de nitrate d'argent.

5. *L'acide azotique* (Az^2O^5) est dosé de préférence par la méthode de Schultze-Tiemann [2] qui est basée sur la réaction des sels ferreux sur l'acide azotique ; le bioxyde d'azote dégagé à chaud est recueilli sur une lessive de soude.

6. Les *substances organiques* sont déterminées d'après Rubel par ébullition pendant 10 minutes avec du permanganate de potasse en solution sulfurique, le résultat est exprimé en oxygène (grammes) nécessaire pour l'oxydation des matières organiques contenues dans un litre d'eau.

7. Le *fer* est dosé par précipitation à l'état de sesquioxyde (Fe^2O^3).

On dose plus rarement :

8. Les *alcalis*, par la méthode de Bohlig [3].

9. L'*acide carbonique*, par dosage direct [4].

10. L'*ammoniaque* et l'*acide azoteux* par le procédé de Kœnig [5].

Les résultats des analyses seront rapportés soit à 1 litre soit plus souvent à 1 hectolitre = 100.000 gr.

Il n'est pas rare que dans les analyses d'eaux de brasserie on recherche la façon dont les différents corps sont combinés entre eux. Cela constitue un certain contrôle pour le chimiste lui-même car dans une analyse exacte la différence entre le résidu à l'évaporation et la somme des sels trouvés doit être assez faible.

Dans ce but on cherche la quantité de CaO correspondante à SO^3 trouvé car dans le résidu de l'évaporation se trouve SO^4Ca que l'on calcule avec une molécule d'eau de cristallisation. Le reste de CaO est calculé en $CaCO^3$ et la MgO en $MgCO^3$. Le chlore est calculé en chlorure de sodium.

En ce qui concerne les résultats de l'analyse d'une eau de brasserie, il faut remarquer qu'on ne peut donner de limites pour la quantité des différents corps contenus dans l'eau. La teneur en chaux et en magnésie peut varier dans des limites très étendues. Pour les eaux trop

[1] Jules Flamand, *Chimie et bactériologie du Brasseur*, Gand.
[2] Tiemann-Gærtner, *Die chemische und bakteriologische Untersuchüng des Wassers.*
[3] *Zeitschr. f. anal. Chem.*, 1890, p. 431.
[4] Voir Emmerich et Trillich, *Hygenische Untersuchungen*, Munich, 1892, p. 116.
[5] *Chem. Ztg*, 1897, p. 599. Voir aussi les indications de Winkler, 1899, p. 454.

dures il suffira d'une addition de désincrustant. Pour les bières blondes on donnera la préférence aux eaux qui contiennent plus de $CaSO^4$ que de $CaCO^3$. La teneur en chlore et en acide azotique peut être assez notable sans que l'eau soit impropre à la brasserie pourvu que ces corps proviennent du sol lui-même ; il en est autrement lorsqu'ils proviennent de matières organiques en putréfaction, dans ce cas il se produit en même temps de l'ammoniaque et de l'acide nitreux qui comme on l'a déjà vu rendent l'eau inutilisable en brasserie.

L'analyse biologique de l'eau destinée à la brasserie doit être effectuée avec des milieux nutritifs correspondant en quelque sorte aux conditions pratiques.

A cet effet la meilleure méthode est celle de SCHWACKHÖFER, perfectionnée par WICHMANN. Elle repose sur le fait que plus une eau contient d'organismes, plus leur développement est rapide sur un milieu nutritif approprié. On ensemence respectivement quatre fioles de Freudenreich contenant chacune 10 cm³ de moût stérile avec 1/4, 1/2, 3/4 et 1 cm³ de l'eau à étudier.

Le numéro de la fiole qui :

Se trouble le	1er jour	est multiplié par	10
—	2e	—	8
—	3e	—	6
—	4e	—	4
—	5e	—	2

On fait la somme des produits ainsi obtenus ; elle indique le pouvoir destructeur de l'eau.

Si toutes les fioles se sont troublées déjà au bout d'un jour le nombre obtenu est alors 100.

$$(1 + 2 + 3 + 4) \times 10 = 100.$$

Exemple :

Numéro des fioles	Jour du trouble	Produits partiels
N° 1 avec 1cc	2e jour	$1 \times 8 = 8$
N° 2 » 0 75	3e »	$2 \times 6 = 12$
N° 3 » 0 50	3e »	$3 \times 6 = 18$
N° 4 » 0 25	4e »	$4 \times 4 = 16$
	Pouvoir destructeur	= 54

On effectue un nouvel essai dans les mêmes conditions, mais avec de la bière stérile ; dans ce cas les facteurs sont multipliés par 1,67. Le pouvoir destructeur est alors égal à 100 lorsque toutes les fioles sont troublées le troisième jour.

Certains organismes ne nuisant pas à la bière peuvent se développer dans le moût ; comme ils sont pas en général détruits par la levure lors de la fermentation, on pourrait en conclure à tort que l'eau examinée par cette méthode est impropre à la brasserie. C'est pourquoi WILL et PRIOR proposent dans le cas d'un résultat défavorable de recommencer un nouvel

essai avec du moût, mais en ajoutant cette fois dans chaque ballon un peu de levure pure. Si, sous l'influence de la fermentation les organismes ne se développent plus, l'eau peut être considérée comme bonne. Dans chaque cas il est prudent d'étudier avec soin, au microscope le contenu des fioles, avec ou sans levure, au point de vue de la nature des organismes.

Il est souvent très difficile de reconnaître les Sarcina dont la présence est extrêmement dangereuse. SCHŒNFELD les recherche en ensemençant une solution ammoniacale de moût ou de la gélatine à l'eau de levure additionnée de 2 o/o d'ammoniaque [1]. WILL emploie de l'eau de levure ammoniacale [2]. Voir aussi les nouveaux travaux à ce sujet de N. HJELTE CLAUSSEN [3] et de BETTGES et HELLER [4].

En ce qui concerne les résultats de l'analyse biologique de l'eau en vue de son utilisation en brasserie, il faut remarquer que les Sarcina et les bactéries qui survivent à la fermentation sont des organismes nuisibles pour la bière. D'après la méthode de WICHMANN une bonne eau de brasserie ne doit pas posséder un pouvoir destructeur supérieur à 50, au maximum 60. Il faut aussi rechercher par un essai spécial sur le moût en fermentation, si on n'est pas en présence d'organismes qui détruisent la fermentation elle-même, et faire attention également à la présence de levure dans une eau destinée à la brasserie, présence qui tend à prouver que cette eau a été souillée par des déchets ou des eaux résiduaires de brasserie.

Orge

Pour l'échantillonnage, il faut opérer des prélèvements avec une pelle en divers endroits ; l'échantillon moyen est alors obtenu en mélangeant bien ces différents échantillons. Néanmoins, il est préférable de se servir d'une sonde telle que celle d'ECKHARDT [5].

Pour faire le prélèvement dans des sacs, l'emploi d'une sonde est nécessaire pour obtenir un bon échantillon moyen.

L'essai de l'orge comprend : la détermination du poids de l'hectolitre, celle du poids de mille grains, l'essai de triage, la détermination de la contexture farineuse, de l'énergie germinative, du pouvoir germinatif, de la teneur en eau et en albumine ; il comprend plus rarement la détermination du poids des balles, de la teneur en amidon, en extrait, en cendres et en acide phosphorique. En outre certains laboratoires effectuent aussi des essais de maltage.

Poids de l'hectolitre. — On le détermine de préférence avec la balance

[1] *Wochenschr. f. Brauerei*, 1898, p. 321.
[2] *Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen*, 1901, p. 289.
[3] *Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen*, 1901, p. 117.
[4] *Wochenschr. f. Brauerei*, 1906, p. 69.
[5] *Zeits. f. d. ges Brauwesen*, 1904, p. 325.

représentée par la figure 220 (balance normale allemande) et généralement sur un litre. On se sert également de balances de différentes grandeurs analogues à des pèse-lettres (fig. 221). Enfin, on emploie aussi spécialement pour l'orge le voluménomètre de Brauer (fig. 222) qui donne d'après une table spéciale le poids de l'hectolitre.

Il n'existe pas encore jusqu'à présent de méthodes sûres pour la détermination du poids spécifique de l'orge.

2. *Poids de mille grains.* — On l'obtient en comptant 500 grains et en les pesant. Au lieu de ce travail très long, il est avantageux d'employer le compteur de grains de Hickelhayn (fig. 223) qui permet de compter automatiquement 500 grains. L'appareil de Westpfelt ne compte que 100 grains et par suite ne permet d'opérer que beaucoup plus lentement.

3 *Triage.* — On l'effectue sur une série de cribles dont les fentes ont respectivement 2 mm. 8, 2 mm. 5 et 2 mm. 2 de largeur. On obtient ainsi quatre lots et on en déduit des indications précieuses sur la grosseur des grains.



Fig. 220. — Balance normale allemande.

L'appareil le plus employé est celui de Vogel (fig. 224), avec lequel on agite 100 gr. d'orge pendant 10 minutes; on pèse les différents lots obtenus

4. *Contexture farineuse.* — On la détermine sur un certain nombre de grains, avec des appareils spéciaux, appelés farinotones, soit transversalement par le milieu (appareils de Printz, Grobecker (fig. 225), Pohl, Hemsdorf); soit suivant l'axe longitudinal (appareil de Kickelhayn (fig. 226).

On distingue sur la coupe les grains vitreux, demi-vitreux et les grains farineux. L'essai dépend malheureusement de l'appréciation personnelle de chaque opérateur. Récemment on a appelé l'attention de différents côtés, sur le fait que l'orge était appréciée souvent d'une façon trop sévère et on a proposé de ramollir préalablement l'orge pendant 6 à 10 heures et de procéder alors à l'essai. Dans ces conditions un grand nombre de grains vitreux deviendront farineux comme cela se passe dans la pratique.

L'essai dit « optique » indiqué plus loin à propos de l'analyse du malt

ne rend aucun service pour la détermination de la contexture farineuse de l'orge.

5. *Energie germinative et pouvoir germinatif*[1]. — On désigne sous le nom d'énergie germinative le nombre des grains pour cent qui sont germés après trois jours et sous le nom de pouvoir germinatif le nombre de grains germés au bout de 10 jours[2]. Pour déterminer ces deux propriétés, on a proposé de nombreux appareils, plus ou moins compliqués, qui ne se sont pas répandus. Le plus connu est le germoir d'AUBRY (fig 227) ; il se compose d'une caisse en fer blanc dans laquelle peuvent être disposées des plaques de verre les unes au-dessus des autres. Pour effectuer une expérience de germination on compte à la main ou avec un appareil deux fois 500 grains. S'il s'agit déjà d'orge vieille, on la ramol-




Fig. 221. — Balance spéciale.



Fig. 222. — Volumenomètre de Brauer.

lit pendant 6 heures, par contre l'orge fraîche est étalée directement et uniformément sur une feuille de papier buvard deux fois aussi grande que les plaques de verre du germoir et on recouvre chaque essai avec l'autre moitié du papier. Le papier est placé sur une plaque de verre et cette dernière introduite dans le germoir qu'on maintient à une température modérée (généralement la température de la chambre 17 à 18° C.). Une ou deux fois par jour on contrôle le degré d'humidité du papier buvard, il devra éventuellement être arrosé au bout d'un certain temps. Au bout du troisième jour on détermine l'énergie germinative en comptant le nombre de grains germés pour cent. Le pouvoir germinatif est obtenu au bout de 10 jours et est exprimé également en grains germés pour cent.

[1] [Au point de vue de la germination, KUHLA recommande d'examiner avec soin le développement de la plumule et des radicelles pendant quelque temps et de ne pas enlever le grain dès qu'il a germé].

[2] [En France le délai pour le pouvoir germinatif est de huit jours].

6. *Teneur en eau*. — On la détermine sur un échantillon moyen, on égruge finement 50 gr. environ d'orge, on l'introduit dans un vase fer-



Fig. 223. — Compteur de grains de Hickelhayn.

mant bien, on mélange une dernière fois et on prend environ 5 gr. pour doser l'eau. Dans le cas des orges riches en eau, pour éviter une trans-

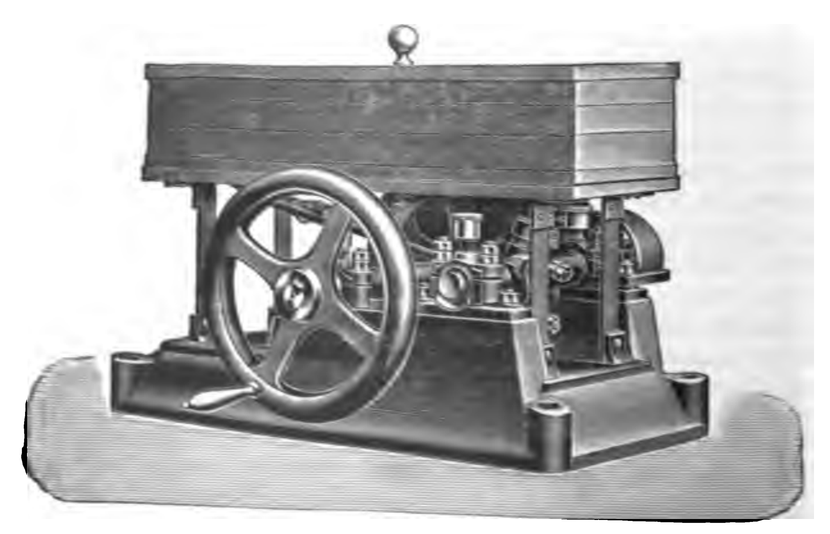


Fig. 224. — Appareil de Vogel.

formation éventuelle de l'amidon en empois, il est bon de maintenir d'abord à 50° C. pendant un certain temps avant d'atteindre 100° C. L'étuve doit être disposée de telle sorte que l'air circule et que l'eau contenue soit éliminée rapidement. A cet égard, les étuves de SOXHLET[1] et de ULSCH (fig. 228) sont excellentes. La dessiccation doit être poussée jusqu'à poids constant.



Fig. 225. — Farinotomes de Grobecker.

7. *Albumine.* — Méthode de KJELDHAL. On divise très finement 20 à 30 gr. d'orge, et on en mélange 1 à 2 gr. dans un ballon avec 20 cm³ d'acide sulfurique concentré (ou d'acide phosphosulfurique : 200 gr. P^2O^5 dissous dans un litre SO^4H^2 concentré). On ajoute alors une pincée d'oxyde de cuivre, quelques gouttes de solution de chlorure de platine et on chauffe jusqu'à décoloration complète sur une petite flamme de gaz. Récemment on a recommandé d'employer 1 gr. de mercure et 15 gr. de sulfate de potassium pour obtenir une transformation rapide. Après refroidissement on ajoute de l'eau avec précaution pour faire environ 200 à 300 cm³. Cette solution

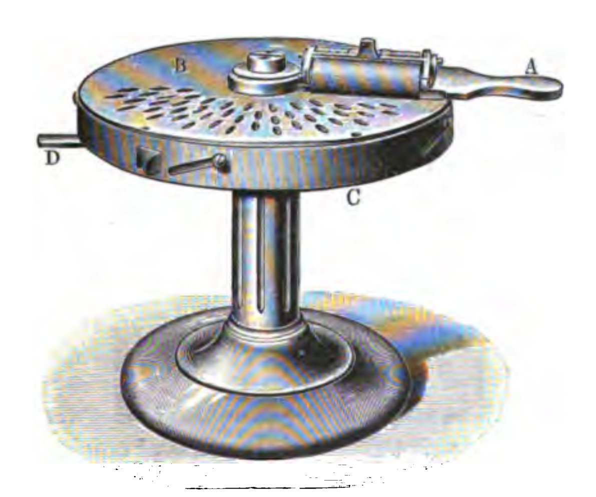


Fig. 226. — Farinotome de Grobecker.

diluée est additionnée de 80 à 100 cm³ de lessive de soude à 20 0/0, de quelques grains de zinc, de quelques fragments de pierre ponce (pour éviter les soubresauts du liquide) et distillée. L'ammoniaque dégagée est recueillie dans 10 cm³ d'acide sulfurique normal, ou mieux dans la

[1] *Zeitschr. f. angew. Chem.*, 1891, p. 363.
[2] *Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen*, 1905, p. 453.

quantité correspondante d'acide sulfurique 1/2 ou 1/5 normal. La quantité d'ammoniaque est déterminée par titrage de l'acide sulfurique au moyen de soude décinormale. Comme indicateur, il est préférable d'employer l'acide rosolique, le tournesol ou la teinture de cochenille de préférence à la phtaléine. L'ammoniaque est transformée en azote par le calcul. L'azote est exprimé lui-même en albumine en le multipliant par 6,25.

[*Méthode à la chaux sodée de* Will *et* Warentrapp. — Cette méthode donne des résultats très concordants et dans un espace de temps relativement très court; on peut effectuer le dosage en une demi-heure. Le tube en fer de Houzeau chauffé soit à la grille à gaz, soit à la grille au charbon, constitue l'appareil le plus commode.

Le principe de la méthode consiste dans la transformation de la matière organique en azote ammoniacal en présence de la chaux sodée à chaud.

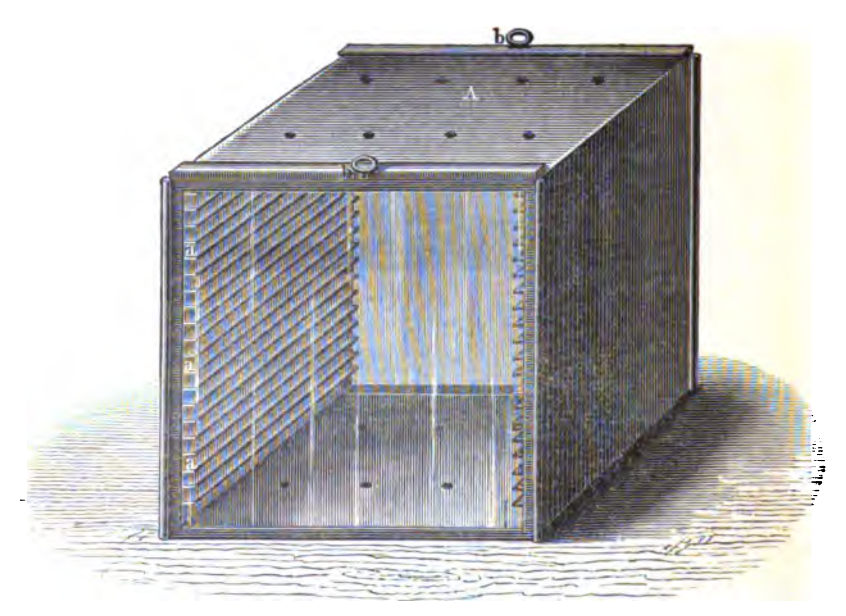


Fig. 227. — Germoir d'Aubry.

Le tube est rempli au moyen d'un entonnoir muni d'une douille large et courte comme il est indiqué dans le schéma [1] ci-joint (fig. 229). On introduit dans le tube à boules 10 cm³ d'acide sulfurique normal, légèrement coloré par de l'hélianthine, on raccorde les deux tubes et chauffe progressivement de G vers A de telle sorte que le dégagement de gaz ne soit pas trop rapide. Lorsqu'il est terminé on enlève le réfrigérant R et on continue le chauffage pendant quelques instants pour volatiliser les pro-

[1] [Pour déterminer facilement la longueur des différentes couches de matières introduites dans le tube, il suffit d'avoir une baguette sur laquelle on marque les longueurs en question à la suite l'une de l'autre; on l'introduit à différentes reprises dans le tube et évidemment en sens inverse].

duits qui auraient pu se condenser vers l'extrémité B du tube. On enlève le tube à boules, on transvase le liquide dans une fiole et on titre avec de la soude décinormale.

Les analyses précédentes, soit par la méthode de KJELDAHL, soit par la méthode de WILL et WARENTRAPP, donnent l'azote total dont on déduit l'albumine par calcul. Il est bon néanmoins de distinguer les matières azotées insolubles et les matières azotées solubles, parmi ces dernières on peut encore rechercher les proportions de matières azotées solubles coagulables et de matières azotées solubles non coagulables.

Matières azotées solubles totales. — Au moyen d'un agitateur mécanique, agiter pendant six heures dans une fiole quelconque 25 gr. d'orge



Fig. 228. — Etuve de Ulsch.

très finement moulue avec 150 cm³ d'eau et quelques gouttes de chloroforme. Au bout de ce temps, filtrer, laver et compléter le filtrat à 250 cm³ ; on en prélève 100 cm³ sur lesquels on dose l'azote.

Le résultat obtenu multiplié par 10 donne l'azote total soluble pour 100 gr. d'orge; on peut en déduire la proportion de matières azotées.

Matières azotées solubles non coagulables. — On prélève 100 cm³ du filtrat précédent qu'on introduit dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux et on porte à l'ébullition pendant 30 minutes; on filtre, on lave et on dose l'azote sur le filtrat. Le résultat obtenu multiplié par 10 donne l'azote soluble non coagulable.

Matières azotées solubles coagulables. — Elles sont égales à la différence entre les deux résultats précédents].

8. *Poids des balles. Méthode de* Luff [1]. — Chauffer un poids connu de grains (environ 50 gr.) dans une solution ammoniacale faiblement diluée, pendant une heure à 80° C. au bain-marie. Les balles se détachent facilement des grains et peuvent être déterminées quantitativement après dessiccation à 100° C. A la teneur en balle ainsi trouvée il faut ajouter 1/12 pour les pertes de poids moyennes pendant le chauffage.

9. *Teneur en amidon.* — Ce dosage s'effectue de la façon suivante. On introduit avec de l'eau, dans un flacon de 100 cm³ muni d'un couvercle et spécialement destiné à cet usage, 3 gr. d'un échantillon moyen très finement pulvérisé. Le vase est alors placé dans un autoclave (fig. 230) pendant 3 heures à une pression d'environ 3 atmosphères et son contenu filtré bouillant sur du coton de verre est reçu dans un flacon ou un ballon. Le résidu restant sur le coton et dans le vase est soigneusement lavé

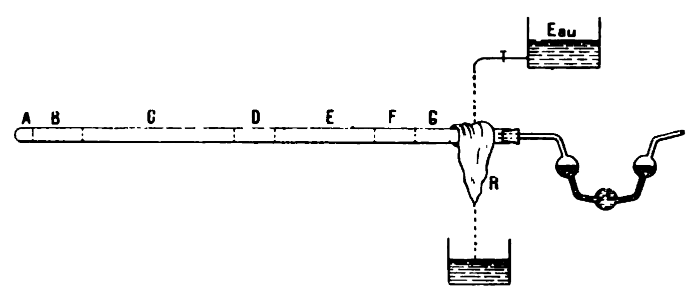


Fig. 229. — Schéma du dispositif de Will et Warentrapp.

A, 2 cm oxalate de chaux.
B, 5 cm chaux sodée concassée.
C, 15 cm chaux sodée et matière à analyser (le tout finement pulvérisé).
D, 4 cm chaux sodée en poudre ayant servi au nettoyage (à sec) du mortier dans lequel on a fait le mélange précédent.
E, 10 cm chaux sodée en petits fragments.
F, 4 cm amiante ou laine de verre.
G, 10 cm.

à l'eau chaude jusqu'à ce que l'on ait 200 cm³. On ajoute alors 20 cm³ d'acide chlorhydrique de densité 1,125 et on chauffe 3 heures au bain-marie dans un vase couvert. Après refroidissement, ajouter une quantité suffisante de lessive de soude pour que le liquide n'ait plus qu'une faible réaction acide. On complète à 500 cm³ et on emploie 25 cm³ pour doser le dextrose fourni par la transformation de l'amidon. Le dextrose est dosé par la liqueur de Fehling. Dans les tables de Wein [2] on trouvera la quantité d'amidon correspondant au dextrose trouvé et on la rapportera à la quantité d'orge employée.

[Il y a de nombreuses méthodes pour le dosage de l'amidon dans les céréales; on en trouvera la description dans le chapitre XXIV (tome II, fascicule II)].

[1] *Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen*, 1898, p. 485.
[2] *Tabellen zur quantitativen Bestimmung der Zuckerarten-Waag.*, Stuttgart, *Zeits. f. d. ges. Brauwesen*, 1906, p. 26.

10. *Teneur en extrait.* — La méthode la plus rapide est celle de GRAF [1]. On empâte 25 gr. d'orge finement broyé et 25 cm³ d'infusion de malt (malt clair, grossièrement moulu, agité avec 5 parties d'eau et filtré au bout de deux heures); on laisse ce mélange reposer pendant 15 heures. Ensuite on chauffe lentement jusqu'à l'ébullition que l'on maintient 5 à 10 minutes.

On refroidit alors à 50° C. on ajoute de nouveau 75 cm³ d'infusion de malt et on monte en 25 minutes à 75° C. A cette température la saccharification se produit. On continue comme pour l'analyse du malt en déduisant l'extrait de l'infusion de malt. Méthodes analogues de REICHARD et



Fig. 230. — Autoclave pour le dosage de l'amidon.

PURNCKER [2]. La méthode de WERZ et SPONHOLZ [3] donne des valeurs un peu plus élevées.

11. *Cendres.* — On carbonise lentement 3 à 4 gr. d'orge moulue dans une petite capsule de platine, puis lorsque la carbonisation à l'aide d'une petite flamme est terminée on incinère au rouge sombre. On pèse les cendres blanches ainsi obtenus.

12. *Acide phosphorique.* — On le dose dans les cendres. Pour être sûr d'obtenir les orthophosphates désirés il est bon avant l'incinération d'imbiber l'orge moulue avec un peu d'eau de baryte (RAUMER [4]). La cendre

[1] *Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen*, 1906, p. 26.
[2] *Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen*, 1904, p. 345.
[3] *Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen*. 1904, p. 6.
[4] *Fres. Zeitschr.*, 1881, XX, p. 375.

obtenue est dissoute dans de l'acide azotique, évaporée et chauffée pour séparer la silice; cette manipulation est répétée une seconde fois mais sans chauffer le résidu sec. On dissout alors dans de l'acide azotique et de l'eau, on sépare la silice par filtration, on lave à l'eau chaude et on précipite l'acide phosphorique par le molybdate d'ammoniaque; l'acide phosphorique est dosé à l'état de pyrophosphate de magnésie.

13. *Essai de maltage.* — Suivant l'importance de l'échantillon dont on dispose on effectue cet essai sur 1 kg. à 2 kg. 5 par mouillage et maltage suivant la pratique industrielle, en se servant de vases appropriés. Pour plus de détails à ce sujet voir ROMHELD [1] et LUFF [2].

Pendant le maltage on suit la germination au point de vue de sa régularité et de la non-germination de certains grains Cet essai de maltage ne pourra pas toujours être effectué car il exige un échantillon assez important et de plus ne peut pas être terminé en moins de 10 à 11 jours.

Généralement aussi, les résultats, en ce qui concerne la désagrégation de l'amande (friabilité du malt) et le rendement en extrait, sont plus élevés que ceux obtenus en pratique.

14. *Estimation de l'orge d'après les résultats de l'analyse mécanique et de l'analyse chimique.* — Il est bon d'exécuter avant tout un examen minutieux des grains pour en tirer quelques données très importantes sur l'estimation de l'orge. Une bonne orge présente une couleur jaune paille franche. La finesse des glumes ou balles et l'aspect plus ou moins frisé des germes ou radicelles offrent également pour le praticien exercé une grande importance.

De l'avis de différents techniciens, la déterminution du poids des glumes ne permet pas toujours de dire qu'une orge dont la balle est épaisse est moins bonne qu'une orge dont la balle est fine.

L'orge ne doit pas sentir le moisi, son odeur doit être celle de la paille fraîche.

La germination, suite d'une moisson trop humide, se reconnaît à des restes desséchés de radicules ; fréquemment les grains germés sont d'une couleur plus foncée. Les grains abîmés par le battage, les céréales étrangères, comme l'avoine, le seigle, ainsi que l'ivraie, les lentilles, le seigle ergoté seront comptés lors de la détermination du poids de 1.000 grains, car tous ces corps étrangers diminuent la valeur de l'orge lorsqu'ils existent en trop forte quantité.

Le poids de l'hectolitre, le poids de 1.000 grains, le triage, donnent des indications sur la densité et la grosseur de l'orge. Les avis sont très partagés pour savoir si les orges qui, à ce point de vue, donnent des chiffres très élevés, sont réellement les meilleures dans la pratique pour la brasserie. On envisage fréquemment des chiffres moyens comme les plus avantageux.

[1] *Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen*, 1897, p. 393.
[2] *Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen*, 1898, p. 6.

Le poids de l'hectolitre est considéré comme élevé entre 70 et 74 kg., moyen de 66 à 70 kg. et faible au-dessous de 66 kg.

Le poids de 1.000 grains est très variable, suivant la contrée et l'année, il varie entre 35 et 50 gr.

Pour les orges impériales il peut aller jusqu'à 55 et 56 gr. Au sujet du triage on doit, d'après Haase, obtenir pour une orge de brasserie moyenne, 80 à 85 o/o pour l'ensemble des lots I et II.

Au sujet de la contexture farineuse, il faut remarquer qu'avant tout le le plus important est la régularité des grains. Il faudra préférer une orge dont tous les grains sont demi-vitreux à une orge dont la moitié des grains sont complètement vitreux et l'autre moitié complètement farineux, car ce dernier état de chose nuirait beaucoup à la régularité de la trempe Si l'échantillon moyen se compose de grains trempés, presque tous les grains doivent être farineux. Au sujet de l'énergie germinative et du pouvoir germinatif, il faut remarquer que seule l'énergie germinative déterminée après trois jours a une réelle valeur pratique.

La proportion de grains germés doit être de 94 à 95 o/o.

La condition essentielle est que le grain soit rentré dans de bonnes conditions de maturité et de siccité, de façon qu'il se conserve bien en magasin.

La teneur en eau varie entre 12 et 18 o/o.

Une trop grande quantité d'eau diminue naturellement la valeur de l'orge pour l'acheteur. Haase a démontré dernièrement l'importance considérable de la teneur en albumine pour l'estimation de l'orge et cet auteur pense que les orges riches en albumine donnent des malts pauvres en extrait; c'est là une opinion dont la justesse ne peut être contestée. La teneur en albumine rapportée à la substance sèche varie entre 8 et 14 o/o. Haase estime que les orges contenant plus de 10 o/o d'albumine sont défavorables, car elles donnent un mauvais rendement en malt. Le travail des orges riches en albumine peut en outre présenter fréquemment des difficultés; on doit donc les éviter.

Le dosage de l'amidon donne aussi des indications sur le rendement probable en malt. Les bonnes orges en contiennent entre 68 et 70 o/o, rarement plus. Au lieu du dosage compliqué de l'amidon on effectue fréquemment aujourd'hui la détermination de l'extrait des orges.

Les cendres et l'acide phosphorique n'ont qu'une importance secondaire pour l'estimation. Rapportées à la substance sèche, les premières varient entre 2,3 et 3,2 o/o, le second entre 0,7 et 1,2 o/o. Ils deviennent plus importants lorsqu'il s'agit d'estimer la fumure à laquelle l'orge a été soumise.

Table donnant le poids de l'hectolitre d'orge par l'emploi de la balance normale allemande

Poids trouvé en grammes	Poids de l'hectolitre d'orge en kgr.	Poids trouvé en grammes	Poids de l'hectolitre d'orge en kgr.
128	50,15	158	62,55
129	50,60	159	62,95
130	51,00	160	63,40
131	51,40	161	63,80
132	51,80	162	64,20
133	52,25	163	64,60
134	52,65	164	65,05
135	53,05	165	65,45
136	53,45	166	65,85
137	53,90	167	66,25
138	54,30	168	66,70
139	54,70	169	67,10
140	55,10	170	67,50
141	55,55	171	67,90
142	55,95	172	68,35
143	56,35	173	68,75
144	56,75	174	69,15
145	57,20	175	69,55
146	57,60	176	70,00
147	58,00	177	70,40
148	58,45	178	70,80
149	58,85	179	71,20
150	59,25	180	71,65
151	59,65	181	72,05
152	60,10	182	72,45
153	60,50	183	72,85
154	60,90	184	73,30
155	61,30	185	73,70
156	61,75	186	74,10
157	62,75	187	74,55

Houblon

Le houblon est la matière première dont le laboratoire s'occupe le moins au point de vue de l'analyse, car son estimation repose plutôt sur d'autres bases que l'analyse chimique et biologique ; elle comporte surtout la connaissance exacte des houblons, connaissance qui nécessite une longue expérience pratique. Dans ce qui suit, on ne peut indiquer que les caractères les plus importants d'une estimation basée sur les caractères extérieurs, et décrire les quelques essais chimiques qui ont encore éventuellement de l'importance pour l'estimation du houblon, teneur en eau, dosage des cendres, dosage des résines, recherche relative au soufrage.

L'examen des caractères extérieurs du houblon comporte principalement les points suivants :

1 *Provenance du houblon.* — Elle se reconnaît par la forme caracté-

ristique du cône ou cloche, par la constitution de l'axe ou rachis et de celle des folioles du cône. Les houblons fins se distinguent par la forme régulière des cônes qui sont de grosseur moyenne et par des rachis minces et courts avec bractées très rapprochées.

La détermination de la provenance nécessite beaucoup d'expérience et demande en général le conseil d'un spécialiste.

2. *Couleur.* — Elle doit être jaune verdâtre ; si le houblon est trop vert c'est que sa maturité est insuffisante.

3. La constitution des cônes dans les houblons de première qualité doit présenter les caractères suivants : les cônes doivent être aussi peu détériorés que possible et ne pas contenir de produits de fécondation (ou fruits) qui présentent l'aspect de graines.

On reconnaît que le houblon a été bien cueilli quand il n'est pas mélangé de tiges et de feuilles et que les pédoncules des cônes sont très courts.

4. La *lupuline* qui constitue le principe aromatique et odorant du houblon décide de la qualité de ce dernier. Elle doit posséder une couleur allant du jaune tendre au jaune verdâtre et elle doit être abondante dans les houblons de choix. L'odeur doit être finement aromatique. Cet arome fin fait défaut dans les houblons de qualité inférieure et l'odeur peut devenir alliacée.

[Cette odeur se rapproche beaucoup de l'acide valerianique, et il est courant d'entendre dire que des cônes de mauvaise qualité sentent la valériane].

Si la lupuline est brunâtre et a une odeur caséeuse, cela indique un vieux houblon qui, on le comprend aisément, a perdu plus ou moins de sa valeur.

Les essais chimiques sont les suivants :

1. *Teneur en eau.* — Comme à 100° C. il y a déjà un départ des matières volaliles du houblon et qu'il se produit des décompositions, il faut éviter le plus possible une détermination par simple dessiccation, à 100° C. et donner la préférence à la dessiccation dans le vide bien qu'elle soit beaucoup plus longue.

[Les cônes ne doivent être ni trop humides, ni trop secs ; dans le premier cas l'humidité peut déterminer, lors de l'emmagasinage, une fermentation qui altérerait la qualité du produit ; dans le second, la tige des cônes tendrait à se casser et une partie de la lupuline pourrait se détacher. La teneur optima en eau est de 15 o/o.

Si l'on presse les cônes entre le pouce et l'index ils doivent reprendre lentement leur forme primitive ; si cette action s'opère trop rapidement, c'est que le houblon ne contient pas suffisamment de résines et d'huile essentielle].

2. Le *dosage des cendres* a généralement pour but de déceler les falsifications faites par addition de substances minérales pour donner du poids ; ce dosage est effectué par le procédé habituel.

3. L'*acide tannique et l'extrait* sont difficiles à doser et d'ailleurs la

valeur de ces dosages ne correspond en aucune façon au temps demandé par leur exécution. Bibliographie : HAYDUCK[1], REMY[2], BARTH[3].

4. L'*essai relatif au soufrage* est effectué très fréquemment et la meilleure méthode est celle de PRIOR[4]. On traite 10 gr. de houblon par 200 cm³ d'eau distillée et on agite fréquemment le tout pendant une demie heure. On filtre alors et à 50 cm³ de filtrat on ajoute un petit fragment de zinc pur et 25 cm³ d'acide sulfurique pur. L'hydrogène sulfuré qui se dégage dans ces conditions forme une tache brune ou noire avec l'acétate de plomb dont est imprégné un tampon d'ouate qui sert à fermer la fiole. Une réaction faible, qui se produit après 20 minutes ne permet pas de dire que le houblon était soufré. Il est à recommander de faire toujours en même temps un essai à blanc avec de l'eau distillée.

[HABERLANDT[5] indique le procédé suivant, lorsqu'on veut apprécier la qualité du houblon et la proportion de ses éléments : on choisit avec soin un échantillon moyen de cent cônes, que l'on prend dans différents points du lot à essayer; on note le poids de cet échantillon, qui généralement oscille entre 10 et 20 gr. On épluche ensuite les cônes sur un tamis, en se servant d'une petite pince, à l'aide de laquelle on détache les folioles une à une. On recueille à part, dans une capsule, la tige médiane et les fragments inertes des semences, préalablement débarrassés de la poussière jaune ou lupuline qui pourrait y adhérer. On mélange les folioles sur le tamis pendant 5 à 10 minutes, à l'aide d'un pinceau à poils mous, de façon à détacher entièrement la lupuline que l'on recueille sous le tamis, sur un papier glacé noir. On pèse ensemble les quantités de lupuline provenant de ces deux origines; on pèse d'autre part les tiges, les folioles et les semences.

La teneur en lupuline doit être aussi élevée que possible, et celle en semences aussi faibles que possible ; la lupuline doit être d'un beau jaune ; si elle est brune et grasse au toucher, le houblon est trop vieux.

Le procédé d'HABERLANDT n'est pas applicable lorsque le houblon est humide, parce que la lupuline s'attache au tamis et qu'en outre il est très difficile de dessécher le houblon exactement au point où la lupuline se détache sans que les folioles donnent de la poussière.

Le tableau suivant donne les résultats d'expériences effectuées par HABERLANDT, à l'aide de cette méthode sur des houblons de provenances diverses :

[1] *Wochenschr. f. Brauerei*, 1888, p. 937.
[2] *Wochenschr. f. Brauerei*, 1898, p. 530.
[3] *Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen*, 1897, p. 167.
[4] *Bayer. Brauerjournal*, 1891, p. 162.
[5] POST et NEUMANN, 1re édition française.

Provenance	Lupuline 0/0	Folioles 0/0	Tiges 0/0	Semences 0/0
Saaz (ville)	15,70	75,70	8,50	0,10
Saaz (environs)	12,40	69,79	17,57	0,27
	10,17	75,06	14,20	0,57
Auscher (rouge)	9,13	77,53	13,06	0,275
Auscher (vert)	10,09	76,08	13,10	0,73
Steiermark	8,33	78,36	17,86	0,45
Neufild	9,75	74,37	10,88	5,00
Schwetzingen	10,33	76,10	13,24	0,33
Posen	11,70	69,90	10,60	7,80
	11,52	73,12	15,13	0,23
Alsace	7,92	75,05	17,01	0,02
	8,45	74,35	16,95	0,25

PAYEN et CHEVALLIER, analysant différentes sortes de houblons, sont arrivés aux résultats suivants pour les proportions relatives de lupuline, de folioles et de matières étrangères :

Provenance	Lupuline	Folioles	Matières étrangères
Poperinghe (Belgique)	18,00	70,00	12,00
Amérique (vieux houblon)	16,90	68,80	14,30
Bourges	16,00	23,50	0,50
Etang de Crécy	12,00	86,20	1,80
Bussignies	11,50	81,50	7,00
Vosges	11,00	86,00	3,00
Angleterre (vieux houblon)	10,00	87,00	3,00
Lunéville	10,00	88,30	1,50
Liège (Belgique)	9,00	81,00	10,00
Alost (Id.)	8,00	79,00	16,00
Spalt (Allemagne)	8,00	88,00	3,00
Toul	8,00	91,50	1,50

La qualité du houblon du commerce étant, comme on le voit, extrêmement variable, il est de la plus haute importance que le brasseur s'assure de cette qualité avant d'acheter cette matière, toujours d'un prix élevé. Toutefois, la valeur du houblon n'est pas toujours en raison directe de sa teneur en lupuline, car pour certaines espèces de bières, le houblon d'Alost, par exemple est bien préférable à ceux de Poperinghe et d'Amérique, qui renferment beaucoup plus de lupuline que le premier.]

Fabrication

Malt et moût

Avant de commencer la description des méthodes d'analyses décrivons brièvement l'instrument qui doit être considéré comme le plus important pour suivre la fabrication : le saccharomètre. La description de cet appareil et l'indication des règles sur lesquelles il est fondé sont d'autant mieux à leur place ici que ces règles ont une importance fondamentale pour une des déterminations les plus importantes : la détermination de l'extrait.

Le saccharomètre est un aréomère dont l'échelle indique combien le liquide étudié contient de parties en poids d'extrait sec. L'échelle est basée sur la table d'extrait de Balling

Ce dernier a trouvé que le sucre de canne sec dissous dans l'eau, donne un liquide qui possède le même poids spécifique que la même quantité d'extrait de bière ou de moût.

La table de Balling est basée sur cette propriété des dissolutions de sucre de canne, et donne le nombre de grammes d'extrait contenues dans 100 gr. de liquide. Le saccharomètre permet pour une température donnée (17°5 C.) de lire directement le degré Balling. Il faut remarquer que la table de Balling n'est pas complètement exempte d'erreurs : mais comme dans la pratique on est habitué à cette table et à ce saccharomètre, on la conserve également pour les recherches de laboratoire, notamment parce qu'on obtient des chiffres comparatifs pour la fabrication. Par moment on s'est servi dans les laboratoires de la table de Schultze-Ostermann et de celle de Windisch. mais en général on est revenu à la table de Balling plus courante dans la pratique. Le saccharomètre de Kaiser utilisé, ça et là, en Allemagne il y a une dizaine d'années a disparu presque complètement ce qui est d'autant plus justifié qu'il semblait reposer sur une échelle très arbitraire. En Angleterre, on emploie généralement le saccharomètre de Long dont l'échelle donne le nombre de livres anglaises que pèse un baril de bière ou de moût de plus qu'un baril d'eau à 50° F, (10° C.) (1 baril = 36 gallons = 163,44 litres ; 1 livre anglaise = 453 gr. 53).

La balance de Steinheil est presque complètement hors d'usage Il en est de même pour la méthode d'analyse de Schwarz [1]. Cependant il faut remarquer que pour des analyses exactes, notamment pour l'analyse du malt et du moût, on détermine le poids spécifique à l'aide du picnomètre et on en déduit la teneur en extrait correspondante à l'aide de la table de Balling. La détermination à l'aide de la balance de Westphal n'est effectuée qu'exceptionnellement.

[1] *Dinglers in polyt in Journ.*, 266 230.

Analyse du malt. — Tout ce qui a été dit au sujet de la prise d'échantillon de l'orge s'applique ici à l'échantillonnage du malt ; l'échantillon prélevé doit peser au moins 500 gr.

L'emballage doit être tel qu'il empêche une variation de la teneur en eau et il doit être effectué dans des flacons de verre secs, des boîtes en fer blanc, etc., le tout parfaitement bouché.

L'analyse est effectuée d'après les conventions du Congrès international de chimie de Berlin 1903 et dans l'intérêt de la concordance des analyses chimiques effectuées, les différents laboratoires sont instamment priés de suivre très strictement les prescriptions concernant les essais.

I. **Analyse mécanique du malt.** — *a*) *Poids de l'hectolitre.*

b) *Poids de mille grains* calculé sur la substance sèche.

c) *Triage.*

Au sujet de ces trois déterminations voir ce qui a été dit pour l'orge. Nous ferons remarquer que l'appareil de Brauer ne convient pas pour la détermination du poids de l'hectolitre de malt.

d) *Etat de la substance farineuse*; on la détermine avec l'un des appareils décrits à propos de l'orge (Printz, Heinsdorf, Grobbecker, Pohl). L'essai doit être effectué sur 200 grains. Au sujet de la friabilité du malt on distinguera les grains tendres, durs, demi-vitreux et totalement vitreux ; au sujet de la couleur on distinguera les grains blancs, brunâtre et brun foncé.

[Lorsqu'on ne possède pas les appareils ci-dessus, on peut tout simplement casser les grains au moyen d'un marteau pour juger ssez nettement du degré de friabilité du malt].

e) *Développement des plumules dans la germination* (à déterminer sur 200 grains).

On les classe de la façon suivante :	au-dessous de 1/3 de longueur de grain
	» 1/2 »
	» 2/3 »
	» 3/4 »
	au-dessus de 1/1 (qu'on appelle « hussards »)

f) L'*essai de la pureté du malt* s'étend aux grains abimés, à la moisissure, à l'ivraie, aux autres impuretés et également à l'odeur.

Au sujet de la désagrégation il faut encore remarquer qu'on le détermine souvent à l'aide du diaphanoscope. Cet appareil est basé sur le principe suivant : par transparence, les « bouts durs » des grains non désagrégés paraissent transparents, tandis que les grains désagrégés paraissent noirs. Le diaphanoscope le plus connu est celui de Vogel.

II. **Analyse chimique du malt** — *a*) *Eau.* — Pour déterminer la teneur en eau du malt on en broie environ 5 gr. et on les pèse dans un petit vase en verre à bouchon émeri qui d'après les décisions du Congrès de chimie doit avoir un diamètre de 3 cm, 5 pour une hauteur de 5 à 6 cm. La durée de la dessiccation ne doit pas dépasser 4 à 5 heures. En général ce qui a été dit à ce sujet pour l'orge s'applique au malt.

b) *Rendement en extrait.* — On désigne sous le nom d'extrait la quantité de matières contenues dans 100 gr. de malt, se dissolvant dans l'eau, à une température de 70°.

On effectue en général cet essai sur le malt finement moulu, mais dans quelques cas spéciaux on peut le déterminer également sur le malt grossièrement moulu. Pour moudre finement le malt nous recommanderons le moulin Dreef bien qu'on puisse employer tout autre broyeur donnant un degré de finesse suffisant comme par exemplele moulin de Seck. On détermine le degré de finesse du malt finement moulu au moyen du tamis métallique de Vogel (série de tamis dont la toile supérieure a 25 mailles par centimètre carré et la toile inférieure 182 mailles) ; on agite 5 minutes avec l'appareil tamiseur de Steinecker faisant 340 à 360 tours par minute. Le malt finement broyé doit contenir 85 o/o de fine farine.

La farine grossière est obtenue au moyen du moulin Seck réglé sur le 25.

Pour l'essai de brassage on moud 50 gr. de malt.

Pour déterminer l'extrait on emploie la méthode proportionnelle. La méthode de la double filtration et celle du lavage des drêches sont plus longues et ne sont pas employées pour les analyses techniques [1].

L'essai est effectué comme suit : On empâte 50 gr. de malt finement ou grossièrement moulu avec 200 cm³ d'eau à 45° C. dans des vases spéciaux en laiton et on maintient dans un bain-marie spécial (fig. 231) pendant une demi heure, exactement à cette température. Ensuite on élève la température en 25 minutes à 70° C. en s'arrangeant pour qu'elle croisse de 1°C. par minute. On maintient 1 heure à 70° C. Pendant le brassage on agite lentement et régulièrement en se servant de préférence d'un agitateur mécanique. A partir du moment ou la température de 70° est atteinte on note le temps nécessaire pour la saccharification jusqu'au moment ou la réaction de l'iode disparaît. On effectue le premier essai à l'iode 10 minutes après avoir atteint 70°C. puis on le recommence de 5 en 5 minutes. Dans ce but on dépose à l'aide d'une baguette de verre 1 goutte de moût, aussi clair que possible, sur une plaque de porcelaine blanche ou mieux sur lamelle de gypse et on ajoute la solution d'iode. Cette dernière est préparée en dissolvant 1 gr. 276 d'iode et 4 gr. d'iodure de potassium dans une litre d'eau. La saccharification est terminée lorsqu'il ne se produit plus de changement de coloration

La durée de saccharification est donnée en intervalles de 5 en 5 minutes. On constate l'odeur. Celle-ci peut être verte, faiblement aromatique, aromatique ou aromatique et grillée.

Lorsque le brassage est terminé on retire le vase du bain-marie on mélange le moût avec 200 cm³ d'eau froide et on refroidit rapidement à 17° C. Le moût total est alors étendu d'eau à 450 gr. sur la balance. Le moût bien mélangé est versé sur un grand filtre à plis contenant tout

[1] E. Reim, *Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen*, 1884, p. 45 et Bergdolt, *ebender*, 1905, p. 597.

le liquide et recueilli dans un flacon sec; il eet bon de couvrir l'entonnoir. Le filtrat trouble au début est filtré à nouveau. Ce filtrat peut être brillant, clair, opalescent, faiblement ou fortement trouble, il peut couler lentement ou rapidement.

Au sujet de la détermination de l'extrait dans le malt on détermine d'abord le poids spécifique du moût avec un picnomètre à col étroit





Fig. 231. — Bain-marie avec agitateur.



Fig. 232. — Picnomètre.

(fig. 232) et à l'aide de la table de Balling on en déduit la teneur en extrait du moût.

Le rendement en extrait (p) de 100 gr. de malt séché à l'air est alors donné par la formule suivante :

$$p = \frac{e(q + 800)}{100 - e} \text{ o/o d'extrait}$$

dans laquelle e représente la teneur en extrait du moût et q la teneur en eau du malt.

Le rendement en extrait est rapporté aussi bien au malt séché à l'air qu'à la substance sèche.

c) Coloration du moût. — Comme point de départ pour la détermination de la coloration on se sert de la solution décinormale d'iode. Le degré de coloration est exprimé par le nombre de centimètres cubes de cette solution qui sont nécessaire pour amener 100 cm³ d'eau à la même coloration que le moût à essayer.

On peut aussi préparer des solutions d'iodes contenant o cm³ 1, o cm³ 2,

o cm³ 3, etc., dans 100 cm³ d'eau que l'on verse dans des flacons dont les parois sont tout à fait planes et parallèles. Pour effectuer la comparaison il faut remplir également un flacon semblable avec le moût dont on veut déterminer la couleur. Il faut cependant rappeler expressément que de telles solutions d'iode se modifient en un temps relativement court. C'est pourquoi au lieu de la solution d'iode qui n'est pas constante Brand [1] a proposé un mélange de diverses matières colorantes (10 de jaune victoria, 1 de bleu breveté, 2,5 de bleu solide et 4 de bordeau).

On dissout 1 gr. 15 de ce mélange dans un litre d'eau et on le compare à différents degrés de dilution avec la solution décime d'iode.

Le colorimètre de Lintner est très employée (fig. 233) ; il prévoit comme solution normale une dissolution de sulfate double de fer et d'ammoniaque qui devient jaune par l'acide sulfurique (pour le malt, la bière, le malt-couleur), et prend un ton rouge par l'acide acétique (pour le malt-couleur ordinaire). L'essai s'effectue de la façon suivante : Dans l'un des vases plats on verse le liquide normal, dans l'autre une quantité mesurée de moût et on ajoute de l'eau jusqu'à ce que la couleur soit la même dans les deux vases. Si par exemple à 20 cm³ de moût il a fallu ajouter 20 cm³ d'eau pour obtenir la coloration de la solution normale, le degré de coloration est alors $\frac{20 + 20}{20} = 2$ Les appareils à verres colorés sont moins usités dans les laboratoires que dans la pratique.

d) *Dosage du maltose.* — On dilue 25 cm³ de moût à 250 cm³ et on réduit à l'ébullition avec 50 cm³ de liqueur de Fehling. A ce sujet, il faut observer les prescriptions suivantes : l'ébullition sera effectuée dans une casserole de porcelaine avec couvercle (13 cm. de diamètre intérieur, contenance environ 350 cm³). On chauffera d'abord la liqueur de Fehling jusqu'à ébullition ; on ajoutera alors à ce moment 25 cm³ du moût préalablement dilué et on maintiendra le tout en ébullition pendant quatre minutes. L'oxydule de cuivre précipité rapidement filtré dans un tube contenant de l'amiante et taré après calcination (tubes à sucre d'Allihn), sera lavé d'abord suffisamment avec de l'eau chaude, puis avec un peu d'alcool et d'éther et finalement séché. Le précipité séché sera faiblement calciné dans un courant d'air pour détruire les impuretés organiques qu'il peut contenir. L'oxyde de cuivre ainsi obtenu, réduit à l'état de cuivre métallique dans un courant d'hydrogène, sera finalement pesé. En se servant des tables de Wein on transformera le cuivre trouvé en maltose et on le donnera à l'état de maltose brut dans l'extrait. On calculera également, d'après l'extrait, le rapport $\frac{\text{sucre}}{\text{non sucre}}$, en posant le maltose trouvé ou sucre égal à 1.

Les déterminations suivantes sont plus rarement effectuées.

e) *Dosage de la dextrine.* — A 50 cm³ de moût on ajoute 15 cm³

[1] *Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen*, 1889, p. 251.

d'acide chlorhydrique de densité 1,125 et on complète à 200 cm³ avec de l'eau. On chauffe 3 heures au bain-marie bouillant dans une fiole d'Erlenmeyer munie d'un réfrigérant à reflux. On neutralise alors avec de la soude caustique et on étend à 500 cm³. On dose le dextrose sur 25 cm³. On retranche, du poids de glucose trouvé le poids du sucre réducteur (exprimé en glucose) qui se trouve dans 50 cm³ de bière et qu'on a dosé auparavant. La différence donne le glucose qui correspond à la dextrine,



Fig. 233. — Calorimètre de Linner.



Fig. 234. — Support pour tubes. (Appareil de Reischauer).

et il suffit de le multiplier par 1,8 pour obtenir directement la dextrine pour 100 cm³ de bière.

f) *Acidité.* — Il est préférable d'employer la méthode de Prior [1]. On fait digérer 50 gr. de malt finement broyé pendant 14 heures avec 250 cm³ d'eau chloroformée à la température du laboratoire. On filtre et on titre 50 cm³ du filtrat par une lessive alcaline décinormale, en se servant de phtaléine rouge comme indicateur et en opérant par la méthode des touches. La phtaléine rouge doit être fraîchement préparée en ajoutant à 20 cm³ d'eau privée d'acide carbonique 10 gouttes de solution de phtaléine du phénol (1 : 400 dans l'alcool dilué) et 0,2 de lessive alcaline

[1] *Bayer, Brauerjournal,* 1892, p. 362 et 1894, p. 74.

décinormale. La réaction se fait sur une plaque de porcelaine munie de cavités. Tant qu'il y a décoloration, on ajoute de la lessive ; la neutralisation est obtenue lorsqu'on constate une coloration rouge nette. Il faut veiller à ce que la lessive soit absolument exempte d'acide carbonique. On donne généralement le résultat en le calculant à l'état d'acide lactique.

g) *Pouvoir diastasique.* — On le détermine d'après la méthode de Lintner. Cet auteur pose le pouvoir ferment égal à 100, lorsqu'il est nécessaire d'employer 0 cm³ 1 d'infusion de malt (25 gr. pour 500 cm³ d'eau), pour produire dans 10 cm³ d'une solution d'amidon à 2 o/o, au bout d'une heure et à la température ordinaire, assez de sucre pour réduire 5 cm³ de liqueur de Fehling. Dans ce but, on traite 25 gr. de malt par 500 cm³ d'eau pendant 6 heures en agitant fréquemment et on filtre clair. En outre, on prépare une solution d'amidon soluble à 2 o/o.

On place alors des tubes à essais sur un appareil de Reischauer (fig. 234) et dans chacun d'eux on introduit respectivement 0 cm³ 1, 0 cm³ 2, jusqu'à 1 cm³ d'infusion de malt avec 10 cm³ de solution d'amidon et on agite fortement. Après une heure de repos on ajoute dans chaque tube 5 cm³ de liqueur de Fehling, on agite de nouveau et on plonge le tout pendant 10 minutes dans l'eau bouillante. On laisse ensuite l'oxydule rouge séparé se déposer et on cherche à déterminer quel est le tube dans lequel la liqueur de Fehling est juste décolorée. Il est préférable d'effectuer la réaction du cuivre par le sulfocyanate d'ammoniaque et l'acide acétique (le cuivre donne avec ce réactif une coloration rouge).

Généralement on recommence une seconde fois l'essai dans des limites plus étroites pour déterminer plus exactement la fin de la réaction. Si on a employé par exemple 0 cm³ 7 d'infusion de malt, le pouvoir ferment de ce dernier rapporté au malt séché à l'air est $\frac{100}{7} = 14,3$. Le plus souvent on rapporte le pouvoir ferment à la substance sèche du malt.

h) [*Durée de dissolution ou de saccharification.* — La durée de dissolution exprime le temps mis par le malt pour saccharifier intégralement l'amidon à 70° ; elle varie évidemment avec la désagrégation du malt. On admet en général qu'une durée de 14 à 17 minutes indique une très bonne dissolution, de 17 à 25 minutes une dissolution moyenne et de 25 à 40, une dissolution mauvaise].

i) *Acide sulfureux.* — Cet essai s'effectue sur des grains entiers, et a pour objet de déceler le soufrage employé notamment pour les malts clairs.

On fait digérer 50 gr. de malt avec 100 cm³ d'eau pendant une demi-heure, on filtre et on recherche l'acide sulfureux comme on l'a dit à propos du houblon.

j) [*Rendement.* — En France, le rendement est exprimé en degrés hectolitres, c'est-à-dire par le nombre d'hectolitres à un degré densimétrique à 15° C., que peuvent donner 100 kgr. de malt].

Outre les déterminations que nous venons d'indiquer, on a proposé encore un grand nombre de procédés pour achever l'analyse du malt,

nous ne pouvons qu'en indiquer la bibliographie : Détermination des substances albuminoïdes et leur analyse (LASZCZYNSKY [1], KUKLA [2]). Détermination des sucres par fermentation (ELION [3], BAU [4]), et en se servant du polarimètre (HÉRON [5], LINTNER [6], JALOWETZ [7]). Détermination du saccharose (PRIOR [8]).

Interprétation des résultats. — En ce qui concerne les résultats fournis par l'analyse du malt, donnons quelques indications générales :

Le poids de l'hectolitre, le poids de mille grains et le triage donnent des indications sur la densité et la *grosseur* de l'orge employée. Le poids de l'hectolitre est élevé lorsqu'il atteint 55 et 56 kgr., il est moyen de 51 à 54 kgr. et faible de 49 à 51 kgr. Si on a en même temps un poids élevé à l'hectolitre ainsi qu'un poids élevé aux mille grains, cela dénote souvent un travail dans lequel on a voulu arriver au minimum de freinte au maltage, ce qui n'est pas toutours à l'avantage du malt. C'est pourquoi, souvent ces poids élevés ne sont pas très appréciés; aussi faut-il toujours examiner s'ils ne sont pas dus à ce qu'on a utilisé une orge à grains ventrus.

Le poids de mille grains calculé sur le produit sec varie entre 27 et 35 gr. Un malt dont les grains sont très ventrus doit donner au moins 90 o/o sur les tamis de triage I et II. L'appréciation de la nature de la substance farineuse est, jusqu'à un certain point, personnelle, et nécessite une grande expérience. Il est bon ici de faire également l'essai à la dent qui, à côté de l'essai de coupage des grains, donne des indications pour savoir si le malt est tendre ou dur.

Le développement de la plumule est poussé moins loin pour les malts pâles genre « Pilsen » que pour les malts foncés destinés aux bières dites « bavaroises » (Pour ceux-ci, on cherche à produire du maltose qui sera caramélisé sur la touraille).

La teneur en eau d'un malt emmagasiné peut varier entre 2,5 et 5 o/o. Une teneur en eau supérieure à 6 o/o est inacceptable pour les malts commerciaux. Le rendement en extrait du malt finement moulu rapporté à la substance sèche est faible au-dessous de 75 o/o, moyen entre 75 et 77 o/o, élevé entre 77 et 80 o/o. Des rendements en extrait de 80 o/o et plus ne se rencontrent que pour les malts clairs de Pilsen, tandis que les chiffres de 77,5 à 78 o/o sont déjà très élevés pour les malts bavarois foncés.

Le rendement du malt grossièrement moulu est naturellement inférieur à celui du malt finement broyé. Plus ces deux rendements sont voisins et

[1] *Zeitschr, f. d. ges. Brauwesen*, 1885, p. 281 et 1886, p. 474.
[1] *Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen*, 1899, p. 71.
[2] *Osterreichische Brauer- und Hopfen-Ztg.*, 1900, n° 7 ; 1893, n° 8 ; 1905, n° 11.
[3] *Zeitschr. f. angew. Chemie*, 1890, p. 321.
[4] *Wochenschr. f. Brauerei*, 1891, p. 592.
[5] *Zeitschr. f. des ges. Brauwesen*, 1890, p. 545.
[6] *Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen*, 1891, p. 113.
[7] *Mitteil. d. österr. Versuchsstation f. Brauerei und Mælzerei in Wien. V. Heft*, 1892, p. 1.
[8] *Chemie. u. Physiologie des Malzes und Bieres*, 1896, p. 68.

plus on peut compter en général sur une bonne désagrégation du malt. Le rapport $\frac{\text{sucre}}{\text{non-sucre}}$ est différent suivant la nature du malt. Les malts de PILSEN faiblement desséchés ont en général un rapport compris entre $\frac{1}{0,4}$ et $\frac{1}{0,5}$; les malts viennois moyennement desséchés présentent un rapport compris entre $\frac{1}{0,5}$ et $\frac{1}{0,6}$; enfin les malts bavarois fortement desséchés ont un rapport compris entre $\frac{1}{0,55}$ et $\frac{1}{0,7}$. Actuellement on n'attache plus une très grande importance à la valeur de ce rapport. S'il dépasse $\frac{1}{0,7}$, la durée de la saccharification donnera notamment des indications pour savoir si le malt a souffert d'une trop forte dessiccation. Ce temps varie pour le premier type de malt entre 10-15 minutes ; pour les malts viennois entre 15-20 minutes et pour les malts bavarois entre 15-25 minutes.

Une durée de saccharification supérieure à 40 minutes indique généralement que la dessiccation a été défectueuse. L'odeur et le goût doivent être « verts » pour les malts de PILSEN, et « grillé aromatique » si possible pour les bavarois. Les malts viennois sont compris entre eux avec un peu moins d'arome. Dans les expériences de laboratoire le moût doit s'écouler clair et rapidement.

Le *malt vert* est rarement analysé, on détermine :

1. La teneur en eau par une des méthodes déjà indiquée ; cependant une dessiccation préalable à basse température est très recommandable.

2. Le pouvoir ferment, d'après LINTNER, comme on l'a indiqué au chapitre « malt ». Comme le pouvoir ferment rapporté à la substance sèche peut être supérieur à 100, on diluera l'infusion de malt vert dans le rapport $\frac{1}{2}$.

Malt-colorant et malt-caramel. — Ils servent pour colorer la bière. On les analyse au point de vue de la teneur en eau, du rendement en extrait, de l'apparence lors de l'essai de coupage, et du pouvoir colorant.

1. La teneur en eau est déterminée comme d'habitude.

2. Rendement en extrait. — Comme ces malts ne se saccharifient pas eux-mêmes, on mélange 25 gr. de malt-colorant ou de malt-caramel avec 25 gr. de malt ordinaire dont on connaît la teneur en eau et en extrait. On opère suivant la méthode habituelle et on calcule le rendement en extrait en déduisant celui du malt ajouté.

3. En coupant les grains on constate la présence des grains carbonisés que l'on reconnaît facilement à leur apparence charbonneuse.

4. Pouvoir colorant. — Le mieux est d'utiliser le coloromètre à dilution

de LINTNER et la solution d'alun de fer et d'ammoniaque indiquée spécialement dans ce but.

Analyse du moût. — On détermine l'extrait, la coloration, la teneur en maltose et le rapport $\frac{\text{sucre}}{\text{non-sucre}}$ en suivant les mêmes méthodes que pour le malt.

Produit

Bière

La bière est obtenue par fermentation alcoolique, au moyen de levure, du moût préparé par brassage. Elle se compose principalement d'alcool, d'extrait qui comprend lui-même différents corps, et d'acide carbonique. D'après les résultats du dosage de l'alcool et de l'extrait on peut calculer la teneur en extrait du moût avant fermentation et le « degré de fermentation », c'est-à-dire le rapport, multiplié par 100, entre l'atténuation (proportion d'extrait disparu par fermentation) et la teneur en extrait du moût avant fermentation.

On effectue en général sur la bière les différentes déterminations suivantes :

1. [*Densité.* — On détermine en général la densité au moyen de densimètres gradués en cinquièmes de degré de 980 à 1.020.

On opère autant que possible à une température voisine de 15° sur 200 cm³ de liquide environ. La détermination s'effectue comme suit : le liquide à essayer étant placé dans une éprouvette, on y plonge le densimètre et on fait la lecture au dessous du ménisque avec les précautions ordinaires.

On fait trois lectures dont on prend la moyenne et on détermine la température du liquide immédiatement après la dernière lecture.

Si la température diffère de 15° il convient de faire une correction indiquée dans la table ci-dessous] :

A retrancher		A ajouter	
Température	Correction	Température	Correction
10°	0°6	16°	0°2
11°	0°5	17°	0°3
12°	0°4	18°	0°5
13°	0°3	19°	0°7
14°	0°1	20°	0°9

2. *Alcool. Méthode par distillation.* — On prend 75 cm^3 de bière privée d'acide carbonique et dont on a déterminé le poids; on les soumet à la distillation et on recueille le distillat dans un picnomètre de 50 cm^3 de capacité muni d'un col calibré assez long; la distillation est poussée jusqu'à ce que le liquide arrive à peu près au milieu du col de l'appareil. On agite alors soigneusement pour mélanger l'alcool et l'eau, on amène à 15°C. et on détermine le poids spécifique.

Le calcul de la teneur centésimale en alcool (en poids) est obtenu par la formule

$$A = \frac{D.S}{G}$$

dans laquelle D représente le poids du distillat alcoolique, S sa teneur centésimale en alcool déduite du poids spécifique à l'aide de la table de WINDISCH et G le poids de liquide soumis à la distillation.

Méthode indirecte. — On détermine le poids spécifique S_ρ de la bière, on en évapore un poids connu au 1/3, on ajoute de l'eau pour ramener au poids primitif et on détermine de la même façon le poids spécifique S_ε de la bière désalcoolisée, la teneur en alcool est alors

$$A = \frac{d}{S_\varepsilon},$$

d étant la teneur en alcool donnée par les tables pour le nombre $\frac{S_\rho}{S_\varepsilon}$ (poids spécifique d'un alcool à la même dilution). Le dosage de l'alcool au moyen de l'ébulliscope de MALLIGAND [1] est complètement abandonné.

3. *Extrait.* — [*Méthode directe.* — Dans une capsule de platine assez large contenant du sable lavé ou de la pierre ponce, le tout préalablement taré, on introduit 20 cm^3 de bière privée d'acide carbonique, on porte à l'étuve à 100° et après dessiccation on pèse à nouveau; le poids de l'extrait obtenu, multiplié par 5 donne l'extrait pour 100 cm^3].

Méthode indirecte. — On se sert du picnomètre et on détermine l'extrait soit dans la bière simplement privée d'acide carbonique, soit dans la bière désalcoolisée (voir ci-dessus). L'extrait correspondant à la première détermination est appelé « extrait apparent » ; celui correspondant à la seconde est dit « extrait réel ».

Méthodes optiques pour le dosage de l'alcool et de l'extrait. — a) *Procédé* HERCULES TORNOE [2]. — Au moyen du prisme différentiel d'HALLWACHS et connaissant le poids spécifique de la bière on peut grâce à une table obtenir directement la teneur en alcool et en extrait.

[1] *Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen*, 1878, pp. 258 et 377. — Pour la description de cet appareil voir chapitre *Vin*.
[2] *Zeitsch. f. d. ges. Brauwesen*, 1893, p. 198.

b) Le réfractomètre de Zeiss (Iéna) modifié par Ackermann[1], basé en général sur les mêmes principes que l'appareil de Tornoe, est le plus commode.

Calcul de la teneur en extrait du moût avant fermentation. — On l'effectue à l'aide de la formule :

$$S^{t} = \frac{100\ (e + 2{,}0665\ A)}{100 + 1{,}0665\ A}$$

e = teneur vraie en extrait, A = teneur en alcool.

4. *Degré de fermentation ou atténuation.* — A l'extrait apparent et à l'extrait réel correspondent l'atténuation apparente et l'atténuation réelle. On les obtient par la formule :

$$V = \frac{E - e}{E} \times 100$$

dans laquelle E représente la teneur en extrait du moût avant fermentation et e représente la teneur en extrait apparente ou vraie de la bière suivant le cas.

5. *Constituants divers de l'extrait.* — On détermine à l'aide des méthodes déjà indiquées le maltose brut, la dextrine, l'albumine, les cendres. L'amidon, l'amylodextrine, l'érythodextrine dont la présence indique un brassage défectueux ne donnent lieu qu'à des recherches qualitatives en recouvrant la bière d'une couche de solution assez claire d'iode dans l'iodure de potassium. Les deux premiers de ces corps donnent une réaction bleue, l'érythodextrine une réaction rouge. La réaction est plus nette lorsqu'on agite la bière avec 4 à 5 fois son volume d'alcool, on reprend ce qui se sépare par un peu d'eau et on traite comme ci-dessus. La glycérine sera traitée plus loin au chapitre « Succédanés ».

[On peut déterminer la teneur en cendres soit sur l'extrait déjà obtenu quand on dose ce dernier par la méthode directe soit sur une prise spéciale du liquide évaporée au bain-marie. La calcination, qu'on effectue ensuite à la température du rouge sombre, doit être menée avec précaution].

6. *Acides.* — La détermination de l'acidité totale s'effectue d'après Prior, au moyen de lessive de soude décinormale en se servant de phtaléine ou de papier de tournesol sensible comme indicateur (voir chapitre : Malt). On emploie généralement 25 ou 50 cm³ de bière. Les bières foncées sont diluées avec un volume double d'eau exempte d'acide carbonique.

[On calcule généralement l'acidité en acide lactique : le nombre de centimètres cubes de solution alcaline employés, rapporté à 100 cm³ de bière et multiplié par 0,009 exprime en gramme, l'acidité pour 100 cm³ de bière.

L'Association des chimistes de brasserie de Bavière a indiqué les limites suivantes pour l'acidité totale exprimée en acide lactique :

[1] *Zeitsch. f. d. ges. Brauwesen*, 1905, p. 33.

Maxima. . . .	0 gr. 270 0/0
Minima	0 gr. 108 »

pour la teneur en acide acétique :

Maxima. . . .	0 gr. 006 0/0

Ces limites ne s'appliquent qu'aux bières de fermentation basse, les bières de fermentation haute contenant toujours une proportion d'acide acétique assez élevée.

Dosage de l'acide acétique. — A 200 cm^3 de bière on ajoute un peu d'acide phosphorique ou de tannin et on distille à l'aide d'un courant de vapeur d'eau de façon à obtenir environ 100 cm^3 de distillat en deux heures; on titre avec une solution décinormale de potasse. Le nombre de centimètres cubes employés multiplié par 0,003 donne, en grammes, la proportion d'acide acétique pour 100 cm^3 de bière].

On n'effectue que très rarement la séparation des différents acides, (acides organiques fixes ou volatils), ainsi que des phosphates acides. Prior [1] a donné une méthode pour effectuer cette séparation.

Dans certaines circonstances il est très important de rechercher dans les bières primitivement acides l'addition de substances neutralisantes. La faible acidité totale (moins de 1 cm^3 2 de soude décinormale) constitue souvent une indication. Par contre une forte teneur en cendres ne donnerait pas d'indications sur la présence de substances neutralisantes. Seule l'alcalinité des cendres est utile à cet égard. Si pour neutraliser les cendres de 100 cm^3 de bière il a fallu plus de 0,2 à 0,3 cm^3 d'acide normal on peut alors conclure presque sûrement à une addition de produits neutralisants.

On opérera de préférence suivant la méthode de Spaeth. On mélange 500 cm^3 de bière avec 100 cm^3 d'ammoniaque, on abandonne 4 à 5 heures, et on sépare le précipité formé par filtration. D'autre part on évapore environ 60 cm^3 de filtrat, on incinère et on dose l'acide phosphorique. On ajoute à 250 cm^3 du filtrat ammoniacal 25 cm^3 d'acétate de plomb pour précipiter l'acide phosphorique et on filtre au bout de 5 à 6 heures. Le filtrat est évaporé jusqu'à 30 ou 40 cm^3 pour chasser l'ammoniaque ; on l'étend alors à 200 cm^3, on ajoute quelques gouttes d'acide acétique et on fait passer de l'hydrogène sulfuré. On sépare le sulfure de plomb par filtration, on évapore 150 cm^3 de liquide filtré et on incinère. Les cendres sont reprises par l'eau et la teneur en alcalis est déterminée par titrage. Si on multiplie la quantité d'acide phosphorique trouvée par 1,4 on obtient la quantité d'acide décinormale nécessaire pour neutraliser les cendres normales de la bière. La quantité d'acide employée en plus correspond aux substances neutralisantes ajoutées; on les calcule en bicarbonate de soude qui est presque exclusivement employé.

7. *Coloration.* — On la détermine comme dans le cas du malt.

[1] *Bayer, Brauerjournal*, 1892, p. 362, et *Chemie und Physiologie des Malzes und Bieres*, p. 81.

8. *Viscosité.* — On ne la détermine plus aujourd'hui et elle ne présente qu'un intérêt historique, car en fait, elle n'a aucune valeur. Elle était déterminée à l'aide du viscosimètre de Reischauer.

9. *Degré de fermentation final.* — On désigne ainsi le degré de fermentation qui est obtenu lorsque toutes les substances fermentescibles contenues dans la bière ont fermenté, et on donne le degré de fermentation apparent de la bière originale et le degré de fermentation final (apparent). Ce dernier est déterminé de la façon suivante : 500 cm³ de la

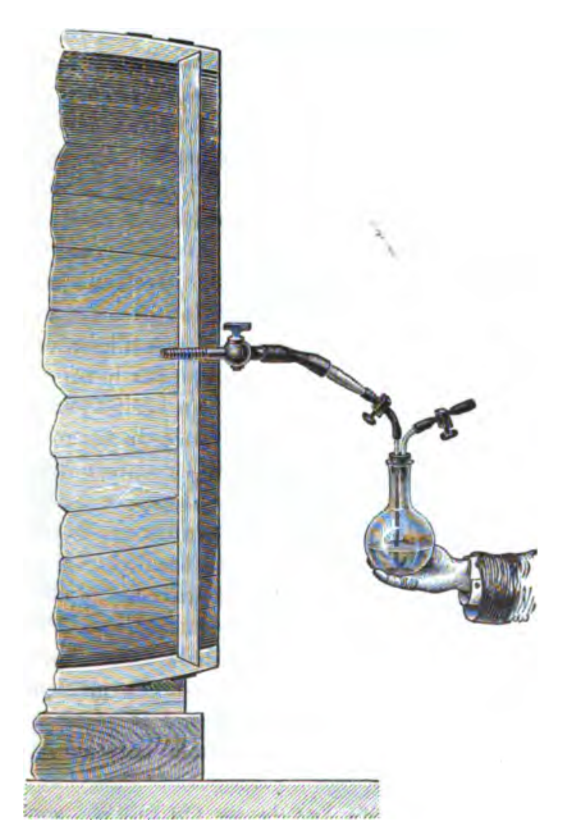


Fig. 235. — Appareil spécial pour l'échantillonnage de la bière (dosage de CO^2).

bière dont le moût est connu, ou a été déterminé, sont introduits dans un flacon à fermentation ; on ajoute 2 gr. 5 de levure finement délayée avec de la bière et on laisse fermenter à environ 25° C. Au bout de deux jours à deux jours et demi on détermine le degré de fermentation apparent qui est alors désigné sous le nom de degré de fermentation final.

10. *Acide carbonique.* — Généralement l'essai de dégustation suffit. Les bières pauvres en acide carbonique sont fades.

Pour effectuer un dosage direct de l'acide carbonique, il est préfé-

rable d'employer la méthode de SCHWACKHOFER perfectionnée par SCHULTZE et LANGER. L'échantillon de bière à analyser doit être tiré directement du fût sans perte d'acide carbonique (fig. 235). Le ballon préalablement taré est fermé avec un bouchon de caoutchouc percé de deux trous, dont l'un porte un petit tube et l'autre un grand tube de verre. Tous les deux sont fermés par des tubes de caoutchouc munis de pinces à vis. On serre fortement l'une des pinces et on réunit l'autre tube de caoutchouc, dont la pince est ouverte, à une pompe à air pour faire le vide dans le ballon. On ferme alors la pince et on réunit le tube de caoutchouc du grand tube de verre avec le robinet du fût, on ouvre la pince à vis et on laisse couler 300 cm³ de bière dans le ballon.

L'exécution du dosage de l'acide carbonique s'effectue comme suit et l'appareil employé à cet effet se compose des parties suivantes (fig. 236) : A ballon à bière, B réfrigérant, *a* et *b* tubes de caoutchouc et pinces ; b_1 robinet à pince, C tube à chlorure de calcium ; D barboteur à acide sulfurique concentré ; E barboteur à potasse ; F petit tube rempli de fragments de potasse ; G tube de sûreté ; *g* tube de caoutchouc destiné à être relié à l'aspirateur, H aspirateur et T éprouvette à chaux sodée.

Le ballon dans lequel se trouve l'échantillon de bière est laissé dans le laboratoire jusqu'à ce qu'il ne se condense plus d'humidité à sa surface et on en détermine le poids. On place alors sur le tube *b* une seconde pince, on relie le ballon au refrigérant et on vérifie l'étanchéité de tout l'appareil. On ferme ensuite la deuxième pince du tuyau *b* et on ouvre la première. Ceci fait on ouvre avec beaucoup de précaution la deuxième pince en observant l'appareil à potasse ; on laisse ainsi s'échapper peu à peu dans le refrigérant l'excès de pression causé par l'acide carbonique On porte ensuite graduellement la bière à l'ébullition et aussitôt qu'il ne passe plus de bulles d'acide carbonique à travers l'appareil à potasse on commence à aspirer de l'air privé d'acide carbonique. Pendant l'aspiration on maintient une ébullition modérée de la bière. Après avoir aspiré un litre un quart d'air, on ferme le robinet de l'aspirateur, on éteint le brûleur et on ouvre graduellement en grand la pince *a*. L'appareil à potasse est pesé ; son augmentation de poids correspond à la quantité d'acide carbonique cherchée.

[*Procédé au carbonate de baryte.* — On prélève 200 cm³ de bière auxquels on ajoute 20 cm³ d'une solution ammoniacale de chlorure de baryum à 10 o/o. On laisse en contact pendant une demi-heure et on filtre ; après lavage à l'eau on dissout le résidu avec de l'acide chlorhydrique et on précipite la baryte à l'état de sulfate. On filtre, on lave et on calcine. Le poids du précipité multiplié par 0,094 donne directement l'acide carbonique pour 100 cm³ de bière].

La teneur des bières en acide carbonique varie extrêmement peu et est comprise généralement entre 0,3 et 0,4 o/o. C'est pour cette raison que ces déterminations n'ont qu'une valeur très relative. Les bières qui ne contiennent que 0,2 o/o d'acide carbonique sont fades.

11. [*Résine provenant du houblon.* — On évapore 300 cm³ de bière,

soit dans le vide jusqu'à dessiccation, soit au bain-marie de façon à réduire le volume à 100 cm³ environ et on traite le résidu ou le sirop par

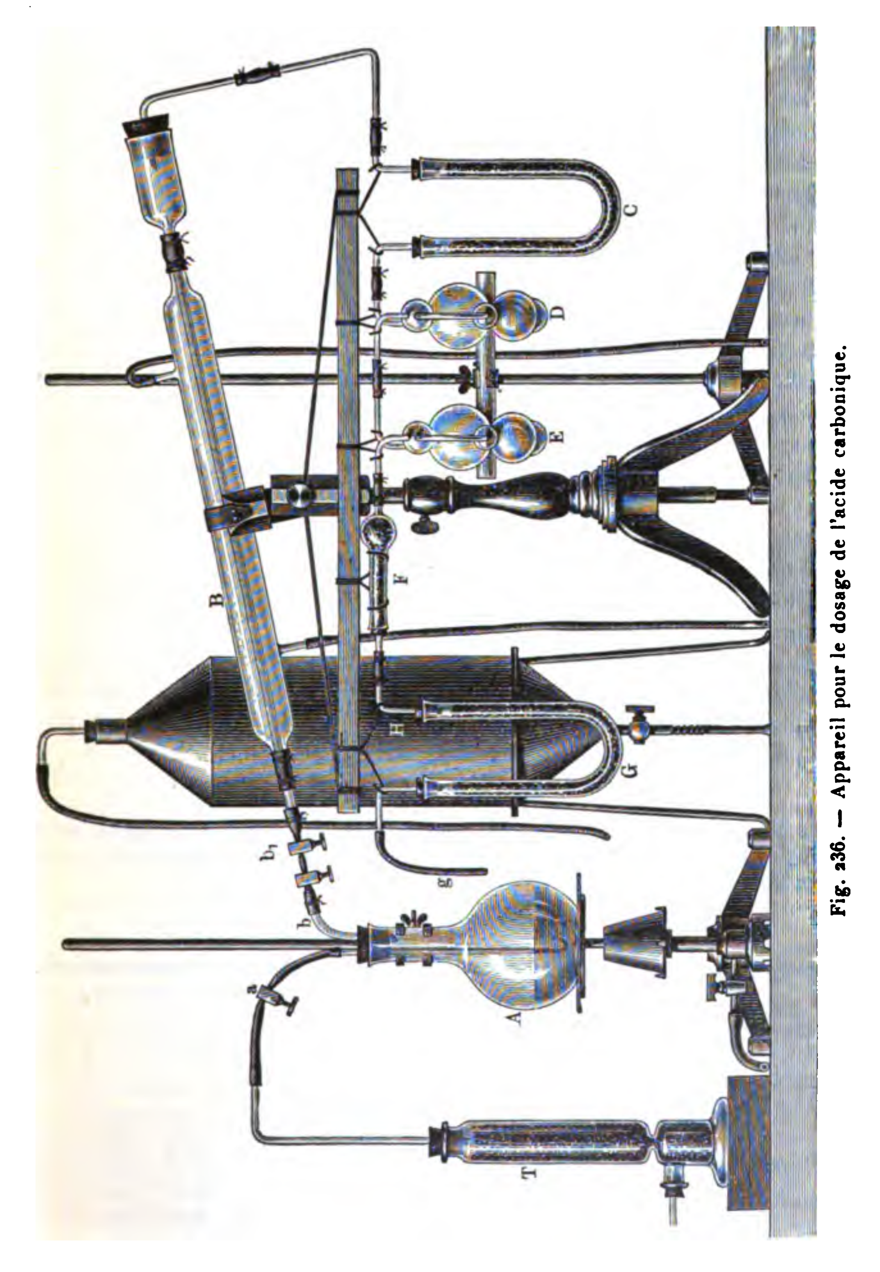


Fig. 236. — Appareil pour le dosage de l'acide carbonique.

200 cm³ d'éther de pétrole. On décante et on évapore à sec le solvant dans un cristallisoir taré. Le tiers du poids du résidu donne la proportion de résine pour 100 cm³ de bière.

12. *Recherche de la densité originelle* (Arrêté du ministère des Finances du 24 janvier 1901). — A. Mesurer exactement à la température de 15° dans une fiole jaugée 250 cm³ de bière.

Transvaser ces 250 cm³ de bière dans un ballon en verre de 500 cm³, laver à deux reprises la fiole avec 10 cm³ d'eau distillée et joindre les eaux de lavage à la bière.

Relier le ballon à un serpentin maintenu dans l'eau froide, chauffer avec lenteur, surtout au début, pour empêcher la mousse de déborder.

Recueillir le liquide qui distille dans la fiole, jauger, arrêter la distillation lorsque le volume atteint 170 à 175 cm³, compléter le volume de 250 cm³ à la température de 15° avec de l'eau distillée

Agiter, verser le liquide dans une éprouvette en verre de 30 cm. de hauteur et 36 mm. de diamètre, prendre le titre à 15° au moyen de l'alcoomètre divisé en 1/5 de degré.

Noter le degré à cette température et le rapprocher de la table suivante : le chiffre correspondant représente la densité ou poids spécifique du moût transformé en alcool.

B. Verser dans la fiole de 250 cm³ le résidu de la distillation qui se trouve dans le ballon, laver le ballon deux ou trois fois avec 10 ou 15 cm³ d'eau distillée et compléter le volume de 250 cm³ à 15°.

Agiter, verser le liquide dans l'éprouvette.

Plonger dans le liquide à 15° le densimètre et noter le degré à cette température.

C. Ajouter à la densité trouvée d'après la table pour le produit de la distillation, le degré qu'accuse au densimètre le résidu de la distillation, la somme de ces deux chiffres représente la densité originelle ou le poids spécifique originel de la bière essayée.]

[Table de la régie indiquant la correspondance entre la force alcoolique des bières et la densité originelle de la portion des moûts primitifs transformée en alcool.]

(Annexée à l'arrêté ministériel du 24 janvier 1901)

Degré alcoolique des bières	Degrés (au-dessus de 100) de la densité originelle du moût transformé									
	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0.6	0,7	0,8	0,9
1	0,00	0,04	0,09	0,14	0,19	0,24	0,28	0,37	0,39	0,44
2	0,50	0,55	0,61	0,66	0,72	0,78	0,84	0,90	0,96	1,02
3	1,09	1,15	1,22	1,28	1,35	1,41	1,48	1,53	1.60	1,66
4	1,72	1,78	1,84	1,91	1,97	2,03	2,10	2,16	2,22	2,29
5	2,34	2,41	2,48	1,54	2,61	2,67	2,74	2,79	2,86	2,92
6	2,98	3,05	3,12	3,18	3,25	3,32	3,39	3,46	3,53	3,60
7	3,67	3,74	3,81	3,88	3,95	4,02	4,08	4,15	4,21	4,27
8	4,34	4,40	4,47	4,52	4,58	4,64	4,70	4,76	4,82	4,88
9	4,95	5,01	5,08	5,15	5,21	5,24	5,34	5,40	5,47	5,53
10	5,59	5,64	5,71	5,77	5,83	5,88	5,94	6,00	6,07	6.13
11	6,19	6,26	6,39	6,38	6,44	6,51	6,57	6,63	6,70	6,76

Analyse biologique et examen des substances qui rendent la bière trouble. — Cette analyse ne peut être traitée que d'une façon générale, car elle regarde plutôt le physiologiste s'occupant des fermentations que le chimiste et elle nécessite une certaine expérience.

Will distingue les causes suivantes produisant le trouble de la bière :

1. *Trouble dû à des résines.* — Au microscope on distingue de petits globules de couleur jaunâtre.

Les masses se dissolvent dans la potasse à 10 o/o et dans l'alcool ; à ce sujet il faut remarquer que la potasse dissout également les substances albuminoïdes. Cette cause de trouble est assez rare et par agitation avec de l'alcool le trouble de la bière disparaît.

2. *Trouble dû à des corps glutineux.* — Les corps glutineux sont des corps albuminoïdes qui ont la propriété de se séparer à froid. Si l'on échauffe une bière froide contenant des substances glutineuses elle se clarifie. Observée sous le microscope, elle s'éclaircit également par addition de potasse à 10 o/o mais par contre elle se trouble par addition d'alcool.

3. *Trouble dû à des bactéries.* — Les bières ne deviennent généralement pas claires par filtration. Parmi les bactéries il y a lieu de considérer surtout les Sarcina, les bactéries acétiques et diverses autres bactéries qui se reconnaissent à leurs formes caractéristiques.

[Pour les bières de fermentation haute, le trouble le plus fréquent est la « tourne » ou « trouble d'été », produit par un ferment lactique le « saccharobacillus Pastorianus » de Van Laer. Par l'acidification qu'il détermine il se sépare une matière azotée qui, mélangée aux bactéries occasionne un trouble sous forme d'ondes soyeuses se déplaçant dans le liquide].

4. *Trouble dû à la levure.* — Il est généralement dû à la présence d'un grand nombre de cellules de levures dont la plupart sont rabougries et présentent un développement incomplet.

Au sujet de l'examen de la levure, voir la bibliographie déjà indiquée.

5. *Trouble dû à des gommes.* — Relativement rare, dans les bières claires, on le rencontre habituellement en même temps que les « Sarcina ». Pour plus de détails voir Will[1].

Au sujet de l'interprétation des résultats de l'analyse il est peut-être préférable, pour le chimiste, de s'en tenir aux principes posés par l'union bavaroise :

I. — La bière est une boisson préparée avec du malt d'orge (ou de blé), cuite avec du houblon et que l'on fait fermenter par addition de levure. Les bières bavaroises ont en général un degré de fermentation vrai de 48 o/o et plus, il est au minimum de 44 o/o (les bières claires sont plus fermentées que les bières foncées). Les bières de luxe (Bock et Salvator) ainsi que les « petites bières » faites avec les trempes de lavage (dont le moût avant fermentation à moins de 6 degrés Balling) ne sont pas estimées d'après le degré de fermentation.

[1] *Zeitschrift f. d. brauwesen*, 1891, p. 81.

II. — Dans le commerce on considère comme mauvaises :

1° Les bières acides ;

2° Les bières qui présentent des défauts de goût ou d'odeur ;

3° Les bières fortement troubles quelle que soit la cause de ce phénomène ;

4° Les bières qui présentent un trouble dû à la levure avec un degré de fermentation vrai inférieur à 48 o/o.

5. *Les « petites bières »* qui présentent un trouble bactérien et en même temps des signes de corruption.

III. — On admet encore dans le commerce les bières voilées dont le trouble est dû à l'influence des produits suivants :

1. Albumine ou gélatine.
2. Dextrine (Amylo et Erythrodextrine).
3. Résines du houblon.
4. Levure, lorsque la bière possède un degré de fermentation vrai supérieur à 48 o/o.

Succédanés

Succédanés du malt. — Parmi les succédanés du malt on distingue tout d'abord, en Allemagne, le riz et le maïs. Jusqu'à ces derniers temps ils étaient autorisés en général dans les brasseries de l'Allemagne du Nord, mais par contre ils ont toujours été interdits en Bavière.

On n'a pas encore trouvé de méthode exacte pour la recherche qualitative et quantitative de ces succédanés. On a pris comme critérium la teneur en azote de l'extrait, car celui-ci subirait une variation dans le cas de l'emploi des succédanés du malt ; on a admis qu'une teneur en azote inférieure à 0,65 o/o dénotait l'emploi de ces succédanés. Par contre Prior est d'avis qu'une bière avec 0,9 o/o d'azote est déjà suspecte. On trouvera à ce sujet une bibliograpie détaillée dans *Zeitschrift f. Untersuchung von Nahrungs- und Genussmittel*, 1899, p. 697.

Comme autres succédanés que l'on ne rencontre que plus rarement en Allemagne citons le glucose, le sirop de glucose et le sucre de canne. Il est difficile de mettre en évidence, avec certitude de petites quantités de ces produits ; dans le cas d'additions plus considérables on les reconnaît d'après le rapport existant entre l'extrait et la teneur en alcool, le premier étant très faible et la seconde très élevée ; néanmoins on ne devra donner que sous toutes réserves un jugement basé sur cette remarque. Pour rechercher le glucose on peut s'appuyer sur ce fait qu'il contient une substance dialysable, non fermentescible et dextrogyre ; on dialyse un litre de bière, et le liquide dialysé, légèrement concentré, est mélangé avec de la levure lavée ; on laisse la fermentation se poursuivre dans un thermostat. Lorsqu'elle est terminée, on passe le liquide

filtré au polarimètre et dans le cas où il y a du glucose on observe une déviation à droite. Le saccharose se reconnaît facilement en déterminant la teneur en sucre de la bière puis en intervertissant par quelques gouttes d'acide sulfurique et en maintenant 20 minutes au bain-marie à 80° C. ; on fait alors une seconde détermination de la teneur en sucre. Si la différence est assez grande on peut conclure à la présence de saccharose[1].

La glycérine qui, du reste, appartient aux constituants normaux de la bière joue certainement aujourd'hui, comme succédané, un rôle tout à fait insignifiant. Pour la rechercher on évapore à consistance sirupeuse 50 cm³ de bière additionnée d'environ 3 gr. de chaux vive, on mélange alors avec 8 à 10 gr. de sable de mer et on amène à siccité. Le résidu est épuisé dans un extracteur pendant 6 à 8 heures par 50 cm³ d'alcool absolu. A l'extrait obtenu on ajoute son volume d'éther anhydre. On laisse reposer une heure le précipité qui se produit, on filtre sur un petit filtre dans une fiole tarée et on lave le précipité et le filtre avec de l'alcool éthéré exempt d'eau. Après évaporation de l'alcool éthéré on sèche jusqu'à poids constant à 100-105° (la dessiccation peut durer 5 à 6 heures) et on pèse le résidu. Dans le cas de bières très riches en extrait il faut tenir compte de la teneur en cendres de la glycérine et la déduire. A cet effet la glycérine obtenue est reprise par l'eau, transvasée dans une capsule de platine tarée, puis évaporée et incinérée. D'autres méthodes ont été données par GRIESSMAYER[2] et par PRIOR[3] (primitivement méthode BORGMANN).

Pour une teneur en glycérine de plus de 0,06 o/o il y aurait lieu de conclure à une addition de ce produit.

Voir également BORGMANN[4], EGGER[5], HILGER et THYLMANN[6].

Succédanés du houblon. — *Alcaloïdes et substances amères.* — Jusqu'à présent on ne possède pas de méthode certaine pour la recherche de ces corps dans les bières allemandes. Il en est d'ailleurs de même pour les bières des autres pays de sorte que le chimiste n'est jamais en état d'analyser la bière à ce point de vue. D'après des auteurs anciens il y aurait lieu de considérer la quassine, le trèfle d'eau, la gentiane, l'absinthine, la colchicine et enfin l'acide picrique

[Cependant RUBICKY indique le procédé suivant qui permet de déceler la présence de substances amères :

On prélève deux litres de bière qu'on place au bain-marie et dont on réduit environ le volume à un litre, on précipite à chaud par un léger excès d'acétate basique de plomb et on filtre ; tandis que le résidu contient la substance amère du houblon, le filtrat entraîne les principes amers des succédanés. On neutralise avec du sulfate d'ammonium pour

[1] *Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen*, 1879, p. 244.
[2] *Die Verfælschungen der wichtigsten Nahrungs- und Genussmittel*, 1880, p. 67.
[3] *Chem. Ztg.*, 1884, p. 877.
[4] *Zeitschr. f. analyt. Chemie*, 1883, p. 532.
[5] *Arch. f. Hygiene*, 1883, p. 254.
[6] *Arch. f. Hygiene*, VIII, p. 451.

précipiter l'excès de plomb, et on filtre. Si ce dernier filtrat présente une saveur amère, on peut conclure à une addition de succédanés du houblon].

En vue de recherches plus approfondies, voir :

Pour les alcaloïdes et les substances amères : *Dragendorf Beiträge zur Gerichtlichen Chemie*, 1871.

Sur la recherche des substances étrangères dans la bière : *Arch. f. Pharm.*, avril et mai 1874. *Gerichtlich chemische Ermittelung von Giften*, 2e édition, 1876. Pour la recherche de l'acide picrique : *Fleck, Korrespondenzblatt des Vereins analyt. Chemiker*, 1880, p. 77 ; *Griessmayer, Die Verfälschung der Nahrungsmittel*, p. 69.

Matières colorantes. — Nous considérons exclusivement les caramels. A ce point de vue les méthodes de recherches ne sont pas non plus absolument certaines.

SCHWEITZER [1] a indiqué une méthode pour la recherche des préparations colorantes obtenues à l'aide des alcalis. On mélange un litre de bière privée d'acide carbonique par agitation avec $Ba(OH)^2$ et après filtration on précipite avec de l'acide acétique et de l'acétate de plomb. Le précipité est dissous sur le filtre avec de la lessive de soude faible ; on fait passer un courant d'acide sulfhydrique et on ajoute suffisamment de chlorure ferrique pour que le précipité primitivement noir prenne un ton brun. On filtre alors le précipité et on acidifie la liqueur colorée en jaune-brun. S'il se produit un précipité blanc ou pas de précipité il n'y a pas eu addition de principes colorants.

S'il se produit un précipité plus ou moins brun, on le rassemble sur un filtre, on le dissout dans l'ammoniaque et on le reprécipite par l'acide chlorhydrique. Ce dernier précipité constitue un indice de la présence d'une matière colorante alcaline.

Cette méthode n'a encore été que peu vérifiée.

Antiseptiques. — L'addition d'antiseptiques dans la bière est interdite en Allemagne.

1. *Sulfites*. — Monosulfite de chaux.

A 200 cm³ de bière on ajoute un peu d'acide phosphorique et on distille dans un courant d'acide carbonique jusqu'à ce que le liquide soit réduit au tiers. Le distillat est recueilli dans un récipient contenant une solution d'iode dans l'iodure de potassium. L'acide sulfurique formé est dosé quantitativement.

Si on trouve dans le distillat plus de 10 mgr. de sulfate de baryte on pourra admettre l'addition de sulfite. Dans le cas où on trouverait de plus faibles quantités de $BaSO^4$ elle pourrait provenir soit d'un houblon soufré soit de la décomposition des constituants normaux de la bière.

2. *Acide salicylique*. — Méthode indiquée par RŒSE [2] : à 100 cm³ de bière on ajoute environ 5 cm³ d'acide sulfurique étendu et on agite avec un mélange à volumes égaux d'éther sulfurique et d'éther de pétrole.

[1] *Zeitschr. f. des ges. Brauwesen*, 1900, p. 46.
[2] *Arch. f. Hygiène*, IV, p. 127.

Après filtration de la solution éthérée on chasse l'éther et au résidu encore chaud on ajoute quelques centimètres cubes d'eau et deux à trois gouttes d'une solution de perchlorure de fer très étendue. On filtre ensuite sur un petit filtre préalablement humecté. En présence d'acide salicylique le filtrat est coloré en violet ; dans le cas contraire il est presque incolore ou légèrement jaunâtre.

Il faut remarquer que le maltol qui existe dans certains malt donne la même réaction que l'acide salicylique et peut par suite donner lieu à des erreurs. Il faudra donc en outre constater la réaction de l'acide salicylique sur le réactif de MILLON avec lequel le maltol ne réagit pas [1].

3. *Acide borique et borates.* — Il faut dire tout d'abord que d'après BRAND l'acide borique existe normalement dans la bière. Parsuite l'acide borique ne pourra être considéré comme antiseptique que s'il n'existe pas seulement à l'état de traces.

Pour la recherche on rend la bière légèrement alcaline, on évapore et incinère le résidu. Ce dernier est alors lessivé avec au moins 120 cm³ d'eau, puis évaporé à 1 cm³; on sature avec de l'acide chlorhydrique dilué, on ajoute une bande de papier de curcuma fraîchement préparé et on évapore. En présence d'acide borique le papier devient rouge.

S'il était nécessaire d'effectuer un dosage, on pourrait employer le procédé de ROSENBLADT [2] et THADEEF [3].

4. *Combinaisons fluorées.* — On les précipite d'après HEFELMANN et MANN [4] à l'état de fluorure de calcium et de fluosilicate de baryum. A 500 cm³ de bière on ajoute 1 cm³ d'un mélange à volumes égaux de solutions de chlorure de calcium et de chlorure de baryum à 10 o/o, puis 0 cm³ 5 d'acide acétique à 20 o/o et 50 cm³ d'alcool à 90°. On laisse reposer 24 heures dans un endroit froid pour que les sels qu'on veut recueillir se déposent. Le précipité est séché avec le filtre dans un creuset de platine et après addition d'acide sulfurique on met en évidence l'acide fluorhydrique dégagé par son action sur le verre.

[*Pour les méthodes officielles françaises de recherche des antiseptiques : voir le fascicule II du tome II de cet ouvrage, page 479*].

Matières sucrées. — Elles sont également interdites en Allemagne.

1. *Saccharine.* — Pour la rechercher on évapore 500 cm³ de bière avec quelques cristaux de nitrate de cuivre on mélange avec du sable grossier lavé et on épuise par un mélange d'éther sulfurique et d'éther de pétrole. Le résidu repris par un peu de solution de carbonate de soude diluée présente un goût sucré s'il contient de la saccharine. En outre la saccharine peut être mise en évidence par les réactions suivantes. On évapore à sec le résidu éthéré repris par le carbonate de soude et on introduit la masse par petites portions dans du salpêtre fondu. Le produit est dissous dans de l'eau et acidifié par un peu d'acide chlorhydrique ; on l'évapore un

[1] *Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen*, 1893, p 303.
[2] *Zeitschr. f. analyt. Chemie*, 1887, pp. 18 et 364.
[3] *Zeitschr. f. analyt. Chemie*, 1897, p. 568.
[4] *Pharm. Centralhalle*, 1895, p. 249.

peu s'il y a lieu et on recherche l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. Ce procédé convient aussi pour le dosage de la saccharine [1].

On peut également fondre le résidu de l'évaporation avec un peu de soude caustique, reprendre avec de l'eau et après avoir acidifié rechercher l'acide salicylique. (La réaction ne pouvant être employée qu'en l'absence d'acide salicylique et de tannin). En chauffant le résidu sec avec de la résorcine et de l'acide sulfurique on obtient un liquide rougeâtre par transparence, présentant une fluorescence verte par réflexion. Du reste il existe des travaux nombreux sur la recherche de la saccharine nous ne pouvons qu'en donner la bibliographie [2].

2. *Dulcine.* — On évapore 500 cm^3 de bière après addition d'un peu de carbonate de plomb ; le résidu est mélangé avec du sable grossier et épuisé à plusieurs reprises, par l'alcool à 90 o/o. On chasse l'alcool et évapore à sec. Le résidu est alors repris par de l'éther et filtré. Après évaporation de l'éther le résidu ne doit pas avoir un goût sucré. On peut aussi chauffer le résidu laissé par l'éther avec du phénol et de l'acide sulfurique concentré. On additionne d'un peu d'eau et après refroidissement on ajoute avec précaution sur le liquide coloré en brun-rouge de l'ammoniaque et du carbonate de soude. La dulcine donne à la surface de séparation des deux couches une coloration bleue. Jorison [3] a donné aussi une autre méthode pour la recherche de la dulcine.

3. La *réglisse* n'est pour ainsi dire plus employée. Il manque une méthode absolument sûre pour sa recherche, la meilleure est celle de Kayser [4].

[*Pour les méthodes officiels françaises de recherche des édulcorants : voir le fascicule II du tome II de cet ouvrage, page 485*].

Matières accessoires, sous-produits, déchets

Poix. — On distingue les poix naturelles et les poix artificielles.

Les premières sont obtenues dans l'extraction et la purification des huiles essentielles provenant des résines de pins et de sapins. Elles constituent une masse brune, opaque, à odeur aromatique. Actuellement elles ne sont presque plus employées, tout d'abord à cause de leur prix trop élevé et parce que avec les appareils de poissage modernes, elles donnent facilement à la bière un goût de poix. La base des poix artificielles qui sont aujourd'hui d'un usage général, est la colophane.

Généralement cette dernière est mélangée avec de l'huile de résine qui est aussi un produit de distillation de la colophane. On prépare égale-

[1] A. Hilger, *Pharm. Centralhalle*, 1890, p. 321.

[2] Hasterlik, *Chem. Zeitg.*, 1899, p. 267 ; Abraham, *Zeitschr. f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel*, 1899, p. 887 ; Rœssing, *Zeitschr. f. œffentl. Chem.*, 1899, p 207 ; Wirthle, *Chem. Ztg.*, 1900, p. 1035.

[3] *Chem. Ztg*, 1894, XX, p. 114.

[4] *Korrespondenzblatt der freien Vereinigung bayerischer Chemiker*, n° 3.

ment des poix artificielles en mélangeant la colophane avec des huiles minérales, des huiles grasses, de la paraffine. Il existe également dans le commerce la poix dite surchauffée.

Ainsi qu'on le verra plus loin, l'analyse permet de reconnaître ces poix artificielles ainsi que la poix naturelle. La méthode a été donnée par Brand qui, presque exclusivement, s'est occupé des méthodes d'analyse des poix.

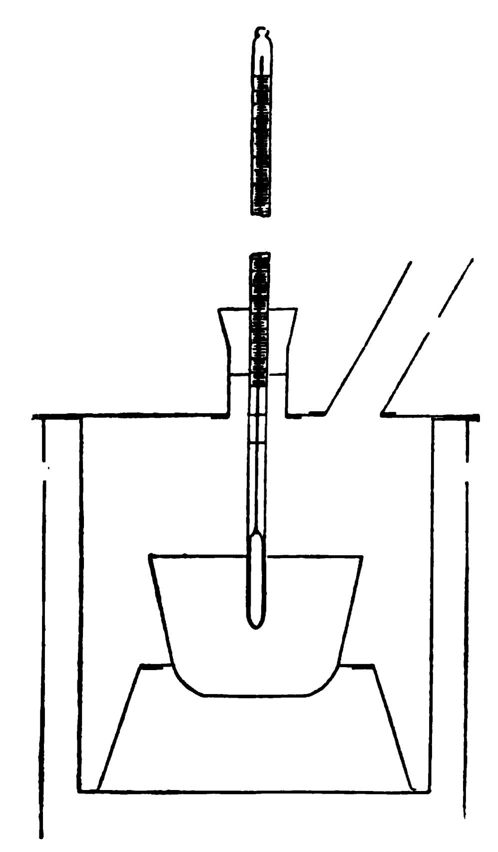


Fig. 237. — Appareil servant à effectuer « l'essai de poissage ».

L'analyse de la poix comprend :

1. *Goût et odeur.* — La poix doit autant que possible être inodore et insipide. La poix naturelle communique facilement son goût, par suite de ses constituants aromatiques volatils, comme on l'a déjà dit, et des méthodes modernes employées pour poisser les fûts. Avant tout, le goût constaté en mâchant le produit ne doit pas être rêche ou huileux mais au plus faiblement aromatique. Le mieux est d'essayer à cet égard la façon dont la poix se comporte vis-à-vis de la bière. Pour cela on introduit 2 gr. de poix pulvérisée dans un flacon d'un demi-litre avec de la

bière et on abandonne le mélange pendant quelque temps ; on observe alors si la bière a contracté le goût de poix.

Cet essai de goût peut également être effectué avec de l'alcool à 4 o/o.

2. *Teneur en eau.* — On peut se dispenser d'un dosage quantitatif. La poix contenant de l'eau ou traitée par la vapeur d'eau mousse en crépitant violemment si on la chauffe.

3. *Point de fusion.* — La poix est réduite en poudre fine après refroidissement préalable sur de la glace s'il y a lieu. Cette poudre est alors introduite dans un petit tube servant pour la détermination des points de fusion. On détermine, en observant les précautions nécessaires, le point de ramollissement, puis le point de fusion, au moment ou la poudre opaque se rassemble et passe à l'état transparent. Le point de fusion est compris généralement entre 35° et 45° C., le point de ramollissement étant plus faible de 10° C. environ.

4. *Essai de poissage.*— Dans un vase en laiton avec couvercle bitubulé (fig. 237) on chauffe à 200° C., 15 à 20 gr. de la poix à analyser, la température est mesurée à l'aide d'un thermomètre plongeant dans la poix et traversant le bouchon du couvercle. Dans l'autre tubulure on introduit un tube de verre qui sert pour l'évacuation des vapeurs qui se forment et en même temps pour constater à chaud l'odeur de la poix. Lorsque la poix a atteint la température indiquée on la verse dans de petits fûts en bois de 1/4 de litre de capacité, préalablement chauffés à 100°C. et on la répartit uniformément en agitant.

En plus des indications sur l'odeur, cet essai fournit également des données très précieuses sur la dureté et l'uniformité de la couche de poix. Si la poix contient, par exemple, des impuretés minérales, des fragments de bois en assez grande quantité la couche sera rugueuse et inégale. On reconnaîtra si la poix est cassante en essayant de la briser sous le choc. Avec ces fûts ainsi enduits de poix, on pourra effectuer très bien l'essai de « goût » indiqué plus haut avec de la bière ou de l'alcool à 4 o/o ; pour cela, les fûts seront remplis de ces liquides et abandonnés pendant un temps assez long.

5. *Additions de substances minérales.* — On dissout la poix dans de l'alcool à 95 o/o. Il est facile de reconnaître un résidu insoluble non minéral. Il se produit un résidu résineux avec la poix dite « surchauffée » ainsi que dans le cas des mélanges de poix fraîche et de poix ancienne. Le résidu est filtré sur filtre taré, puis lavé à l'alcool.

Dans l'essai qualitatif il faut particulièrement faire attention à l'ocre, au jaune de chrome et au sulfate de baryte. L'essai de ces différents corps se fait suivant les méthodes ordinaires. Pour rechercher le jaune de chrome le mieux est d'utiliser la solubilité du chromate de plomb dans l'acide acétique étendu, qui se sépare dans la liqueur filtrée par addition d'acétate de plomb.

6. *Addition de vieille poix* [1]. — On dissout 5 gr. de poix dans 5 cm^3

[1] BRAND, *Zeitschr. f. d. gesamte, Brauwesen*, 1901, p. 99.

DISSOLVANT	POIX NATURELLE DE PIN	COLOPHANE ET HUILE DE RÉSINE	COLOPHANE ET HUILES MINÉRALES	COLOPHANE ET HUILES GRASSES OU GRAISSES	COLOPHANE ET PARAFFINE	COLOPHANE SURCHAUFFÉE
Alcool à 95 0/0 chaud.	Facilement soluble en laissant un faible résidu de nature organique (écorces) et les additions minérales.	Facilement soluble en laissant les additions minérales.	Facilement soluble en laissant les additions minérales et en donnant une solution claire.	Facilement soluble en laissant les additions minérales, seul le suif donne un trouble faible sans séparation de flocons, comme la paraffine.	Facilement soluble (solution claire) en laissant les additions minérales Par refroidissement de l'alcool, la paraffine se dépose en flocons.	Partiellement soluble. La partie soluble se dépose à froid et est soluble dans KOH.
Alcool méthylique. (L'alcool méthylique doit être aussi anhydre que possible. S'il contient plus de 3 0/0 d'eau, une poix à l'huile de résine pure peut donner un dépôt de nature résineuse).	Complètement soluble comme ci-dessus.	Complètement soluble à part les additions minérales.	Seule une partie de l'huile minérale est dissoute. On distingue les huiles grasses et les graisses de la façon suivante : Dans un petit entonnoir dont les bords sont recouverts de gaze, on introduit 5 gr. de poix et on plonge l'entonnoir renversé dans un globe et de verre contenant environ 5 cm³ d'alcool méthylique aussi anhydre que possible, de façon que la poix en soit recouverte. Les huiles et les graisses se rassemblent au fond du gobelet de verre et sont lavées avec de l'alcool méthylique. Par saponification et dissolution dans l'acétone et l'alcool chloroformé, on les distingue des huiles minérales.	Seule une petite partie des graisses et de l'huile est dissoute.	Solution claire, à part les additions minérales A froid, la paraffine se précipite (La recherche de la paraffine à côté des huiles grasses s'effectue en laissant la paraffine se déposer la première à froid et en recherchant les huiles grasses après avoir chassé l'alcool).	Incomplètement soluble, par contre soluble dans un mélange de 1 partie d'essence de térébenthine et 3 parties d'éther.
Potasse alcoolique. (50 gr. de poix dissous dans l'alcool et portés à l'ébullition avec une même quantité de potasse alcoolique).	Saponification complète. Diluée avec de l'eau, la solution reste claire ou ne donne qu'un faible précipité.	Saponification incomplète. Avec l'eau il se forme une émulsion d'où l'huile de résine se dépose graduellement à 40°C. Cette dernière, lavée, est soluble dans l'acétone ou l'alcool chloroformé (10 : 1).	Saponification incomplète. Traiter ensuite comme pour l'huile de résine. Insoluble dans l'acétone ou l'alcool chloroformé.	Saponification complète. Diluée ensuite avec eau, solution claire.	Saponification partielle. Il est bon. après la séparation de la paraffine de la solution alcoolique, de saponifier encore cette paraffine pour rechercher l'huile de résine.	Saponification incomplète.
Acétone.	Soluble.	Soluble.	Soluble.	Soluble.	Soluble à chaud, séparation par refroidissement.	Complètement solube

d'essence de térébenthine, on agite 20 cm^3 d'un mélange de trois parties d'éther et d'une partie de la dissolution précédente et on passe à la centrifugeuse. Après cette opération le liquide clair est décanté et le résidu est agité avec 25 cm^3 d'alcool absolu et passé de nouveau à la centrifugeuse. Le dépôt est alors agité avec de l'eau et étudié au microscope. S'il y a eu addition de vieille poix on peut toujours observer des cellules de levure à côté de résidus organiques carbonisés.

7. *Distinction des poix commerciales.* — La marche de l'analyse est résumée dans le tableau suivant d'après les données de Brand. Il traite la poix naturelle, les mélanges de colophane et d'huile de résine, d'huiles minérales, d'huiles grasses, de graisses, de paraffine et la colophane surchauffée.

Au sujet de l'interprétation des résultats de l'analyse des poix voici les points importants : Il faut rejeter les poix colorées par le jaune de chrome. Les défauts suivants peuvent donner lieu à des réclamations : résultats insuffisants de l'essai mécanique au point de vue de la consistance, de la souplesse, des impuretés avec fragments organiques (écorces) ; teneur élevée en eau, reconnaissable à des crépitements pendant le chauffage ; présence de grandes quantités d'ocre (une faible réaction du fer est acceptable) et de sulfate de baryte ; l'addition de vieille poix diminue également la valeur de la poix. On ne doit pas accepter non plus la poix contenant des huiles grasses et des graisses quoique parfois on admette encore comme favorable la présence de l'huile de lin. En pratique les poix les plus estimées sont celles à base de colophane et d'huile de résine, elles sont transparentes. A côté de ces poix il y a les poix à la paraffine et la poix dite « surchauffée ». A cause de son prix la poix naturelle est rare, on ne la trouve plus guère que mélangée à la poix artificielle Les poix à base d'huiles minérales n'ont pas eu grand succès à cause de certaines propriétés nuisibles.

Levure. — La levure est employée en brasserie pour produire la fermentation du moût sucré. Elle est obtenue comme produit de fermentations précédentes et constitue une matière commerciale sous le nom de levure basse ou de levure haute. La levure stérile préparée dans des appareils spéciaux « appareil de Hansen » est dite « levure pure ».

La méthode chimique d'analyse de la levure est complètement abandonnée car elle ne donne aucune indication pour l'estimation de la levure. De même la détermination du pouvoir ferment, employée quelquefois pour la levure de boulangerie, est à peu près sans valeur. La levure commerciale (levure pressée) est quelquefois, mais très rarement mélangée avec de la farine ou du plâtre, dont la recherche ne présente aucune difficulté pour le chimiste.

Par contre l'analyse physiologique au point de vue de la pureté de la levure est importante, c'est-à-dire au point de vue de la présence de bactéries et de « levures sauvages » [1]. Dans ce cas une analyse microscopique

[1] [Levures non domestiquées, non utilisées].

peut seule donner des indications et elle nécessite une grande expérience. La recherche de la levure en particulier par la formation *d'ascospores* nécessite une connaissance approfondie du sujet. La recherche des cellules mortes dans la levure, par coloration de la préparation avec une solution très diluée de violet de méthyle (il faut éviter les solutions concentrées qui colorent toutes les cellules) est un peu plus facile. Pour plus de détails consulter les ouvrages suivants : *Meddelelser fra Carlsberg*, Laboratoriet, Kopenhagen, 1886. Jœrgensen, *Die Mikroorganismen der Gärungsindustrie*, Parey, Berlin. Lindner, *Die mikroskopische Betriebskontrolle*, Parey, Berlin. Nous ferons encore remarquer que, pour l'analyse de la levure l'échantillon doit être prélevé de façon à la maintenir stérile pour éviter une infection secondaire.

Drêche. – Une faible partie de l'amidon ainsi que du moût est perdue dans le brassage. Ces pertes, ont une influence sur le rendement et c'est pour cette raison qu'on analyse parfois les drêches qui se composent en général des enveloppes des grains du malt employé.

Il est important de faire un très bon échantillon moyen se composant du plus grand nombre possible d'échantillons séparés prélevés dans les cuves, et que l'on mélange ensuite soigneusement.

On détermine :

1° *Le degré d'humidité.* — Dosage d'humidité habituel mais avec une dessiccation préliminaire appropriée car les drêches contiennent normalement 70 à 80 o/o d'eau.

2. *Teneur en extrait du moût contenu dans les drêches.* — Les drêches sont exprimées à l'aide d'une presse dans un sac en toile et on détermine le degré Balling du produit exprimé, à l'aide du picnomètre.

3. *Amidon non saccharifié.* — Les drêches sont d'abord lavées à l'eau tiède jusqu'à ce que l'on ne constate plus de réaction avec la liqueur de Fehling. On les exprime alors, on les sèche complètement et on les broie finement. On prend ensuite 25 gr. de drêche en poudre que l'on traite comme il a été indiqué à propos de l'analyse du malt, seulement au lieu d'eau on emploie 200 cm³ d'une infusion de malt vert à 1/6 environ. En même temps on traite 200 cm³ d'infusion de malt vert d'une façon analogue et finalement on détermine le poids spécifique. Le degré Balling ainsi obtenu sert à corriger la quantité d'extrait trouvée en desséchant la drêche et doit en être déduite. Le résultat est donné en extrait de la drêche sèche.

Le moût contenu dans la drêche peut varier beaucoup ; généralement il pèse entre 0,3 et 1 degré. Avec des bières dans lesquelles on a ajouté beaucoup de moût en fermentation, le liquide peut présenter momentanément une densité plus élevée. La teneur en extrait de la drêche sèche varie entre 2 et 5 o/o.

Table de Balling

TEMPÉRATURE 17°5 C.

Poids spé-cifique	Extrait 0/0 en poids	Poids spé-cifique	Extrait 0/0 en poids	Poids spé-cifique	Extrait 0/0 en poids	Poids spé-cifique	Extrait 0/0 en poids
1,0001	0,025	1,0090	2,250	1,0180	4,500	1,0270	6,731
2	50	92	300	182	550	272	780
4	100	94	350	184	600	274	828
6	150	96	400	186	650	276	877
8	200	98	450	188	700	278	925
1,0010	250	1,0100	500	1,0190	750	1,0280	975
12	300	102	550	192	800	282	7,024
14	350	104	600	194	850	284	073
16	400	106	650	196	900	286	122
18	450	108	700	198	950	288	170
1,0020	500	1,0110	750	1,0200	5,000	1,0290	219
22	550	112	800	202	50	292	268
24	600	114	850	204	100	294	316
26	650	116	900	206	150	296	365
28	700	118	950	208	200	298	413
1,0030	750	1,0120	3,000	1,0210	250	1,0300	463
32	800	122	50	212	300	302	512
34	850	124	100	214	350	304	560
36	900	126	150	216	400	306	609
38	950	128	200	218	450	308	657
1,0040	1,000	1,0130	250	1,0220	500	1,0310	706
42	50	132	300	222	550	312	756
44	100	134	350	224	600	314	804
46	150	136	400	226	650	316	853
48	200	138	450	228	700	318	901
1,0050	250	1,0140	500	1,0230	750	1,0320	950
52	300	142	550	232	800	322	8,000
54	350	144	600	234	850	324	048
56	400	146	650	236	900	326	097
58	450	148	700	238	950	328	146
1,0060	1,500	1,0150	750	1,0240	6,000	1,0330	195
62	550	152	800	242	048	332	244
64	600	154	850	244	097	334	292
66	650	156	900	246	146	336	341
68	700	158	950	248	195	338	389
1,0070	750	1,0160	4,000	1,0250	244	1,0340	438
72	800	162	50	252	292	342	488
74	850	164	100	254	341	344	536
76	900	166	150	256	389	346	584
78	950	168	200	258	438	348	633
1,0080	2,000	1,0170	250	1,0260	488	1,0350	681
82	50	172	300	262	536	352	731
84	100	174	350	264	584	354	780
86	150	176	400	266	633	356	828
88	200	178	450	268	681	358	877

Table de Balling *(Suite)*

TEMPÉRATURE 17°5C.

Poids spécifique	Extrait 0/0 en poids	Poids spécifique	Extrait 0/0 en poids	Poids spécifique	Extrait 0/0 en poids	Poids spécifique	Extrait 0/0 en poids
1,0360	8,925	1,0450	11,095	1,0540	13,238	1,0630	15,371
362	975	452	142	542	285	632	418
364	9,024	454	190	544	333	634	464
366	073	456	238	546	381	636	511
368	122	458	285	548	428	638	557
1,0370	170	1,0460	333	1,0550	476	1,0640	604
372	219	462	381	552	523	642	650
374	268	464	428	554	571	644	697
376	316	466	476	556	619	646	744
378	365	468	523	558	666	648	790
1,0380	413	1,0470	571	1,0560	714	1,0650	837
382	463	472	619	562	761	652	883
384	512	474	666	564	809	654	930
386	560	476	714	566	857	656	976
388	609	478	761	568	904	658	16,023
1,0390	657	1,0480	809	1,0570	952	1,0660	070
392	706	482	857	572	14,000	662	116
394	756	484	904	574	047	664	162
396	804	486	952	576	095	666	209
398	853	488	12,000	578	142	668	255
1,0400	901	1,0490	047	1,0580	190	1,0670	302
402	950	492	095	582	238	672	348
404	10,000	494	142	584	285	674	395
406	047	496	190	586	333	676	441
408	095	498	238	588	381	678	480
1,0410	142	1,0500	285	1,0590	428	0680	534
412	190	502	333	592	476	682	581
414	238	504	381	594	523	684	627
416	285	506	428	596	571	686	674
418	333	508	476	598	619	688	721
1,0420	381	1,0510	523	1,0600	666	1,0690	767
422	428	512	571	602	714	692	814
424	476	514	619	604	761	694	860
426	523	516	666	606	809	696	907
428	571	518	714	608	857	698	953
1,0430	619	1,0520	761	1,0610	904	1,0700	17,000
432	666	522	809	612	952	702	045
434	714	524	857	614	15,000	704	090
436	761	526	904	616	046	706	136
438	809	528	952	618	093	708	181
1,0440	857	1,0530	13,000	1,0620	139	1,0710	227
442	904	532	047	622	186	712	272
444	952	534	095	624	252	714	318
446	11,000	536	142	626	278	716	363
448	047	538	190	628	325	718	409

Table de Balling *(Suite)*

TEMPÉRATURE 17°5C.

Poids spécifique	Extrait 0/0 en poids	Poids spécifique	Extrait 0/0 en poids	Poids spécifique	Extrait 0/0 en poids	Poids spécifique	Extrait 0/0 en poids
1,0720	17,454	1,0750	18,136	1,0780	18,818	1,0810	19,500
722	500	752	181	782	863	812	545
724	545	754	227	784	909	814	590
726	590	756	272	786	954	816	636
728	636	758	318	788	19,000	818	681
1,0730	681	1,0760	363	1.0790	045	1,0820	727
732	727	762	409	792	090	822	772
734	772	764	454	794	136	824	818
736	818	766	500	796	181	826	863
738	863	768	545	798	227	828	909
1,0740	909	1,0770	590	1,0800	272	1,0830	954
742	954	772	636	802	318	832	20,000
744	18,000	774	681	804	363		
746	045	776	727	806	409		
748	090	778	772	808	454		

Extrait de la table de R. Windisch

Poids spécifique $d\left(\frac{15°}{15°}\right)C$	Alcool 0/0 en poids	Poids spécifique $d\left(\frac{15°}{15°}\right)C$	Alcool 0/0 en poids	Poids spécifique $d\left(\frac{15°}{15°}\right)C$	Alcool 0/0 en poids	Poids spécifique $d\left(\frac{15°}{15°}\right)C$	Alcool 0/0 en poids	Poids spécifique $d\left(\frac{15°}{15°}\right)C$	Alcool 0/0 en poids
0,9979	1,12	0,9959	2 22	0,9939	3,37	0,9919	4,57	0,9899	5,83
8	1,17	8	2,28	8	3,43	8	4,63	8	5,89
7	1,23	7	2,34	7	3,49	7	4,69	7	5,96
6	1,28	6	2,39	6	3,55	6	4,75	6	6,02
5	1,34	5	2,45	5	3,60	5	4,81	5	6,09
4	1,39	4	2,50	4	3,66	4	4,88	4	6,15
3	1,45	3	2,56	3	3,72	3	4,94	3	6,22
2	1,50	2	2,62	2	3,78	2	5,00	2	6,28
1	1,56	1	2,68	1	3,84	1	5,06	1	6,35
0	1,61	0	2,73	0	3,90	0	5,13	0	6,41
0,9969	1,67	0,9949	2,79	0,9929	3,96	0,9909	5,19	0,9889	6,48
8	1,72	8	2,84	8	4,02	8	5,25	8	6,55
7	1,78	7	2,90	7	4,08	7	5,32	7	6,61
6	1,83	6	2,96	6	4,14	6	5,38	6	6,68
5	1,89	5	3,02	5	4,20	5	5,44	5	6,75
4	1,94	4	3,08	4	4,26	4	5,51	4	6,81
3	2,00	3	3,14	3	4,32	3	5,57	3	6,88
2	2,05	2	3,19	2	4,39	2	5,63	2	6,95
1	2,11	1	3,25	1	4,45	1	5,70	1	7,02
0	2,17	0	3,31	0	4,51	0	5,76	0	7,08
0,9959	2,22	0,9939	3,37	0,9919	4,57	0,9899	5,83	0,9879	7,15

CHAPITRE XXVI

VIN [1]

Par le Professeur Dr P. Kulisch, Colmar (Alsace)

DÉFINITIONS ET OPÉRATIONS RÉGULIÈRES

Adoptées par les premier et deuxième congrès internationaux pour la répression des fraudes alimentaires. Genève 1908 et Paris 1909.

Vins ordinaires

[*Définition.* — On comprend sous le nom général de vin, le produit de la fermentation complète ou incomplète du raisin frais ou du jus de raisin frais.

A seul droit à la dénomination d'un cru, d'un pays ou d'une région le vin qui en provient exclusivement.

Opérations régulières. — Opérations faites sur les moûts : Débourbage des moûts au moyen de l'acide sulfureux provenant soit de la combustion du soufre, soit de l'acide sulfureux liquéfié, soit des solutions hydro-alcooliques d'acide sulfureux, soit des bisulfites ou métasulfites alcalins ;

Plâtrage dans les proportions telles que le vin fait ne contienne pas plus de 2 grammes de sulfate neutre de potasse par titre [2] avec une tolérance de 10 o/o en plus ;

Phosphatage (avec 250 grammes au maximum de phosphate bicalcique par hectolitre) ;

Addition de sel marin dans la proportion maximum de 1 gramme par litre ;

Tannisage ;

[1] Etant donné l'importance de l'œnologie en France nous avons dû compléter considérablement le chapitre allemand ; néanmoins nous avons respecté intégralement le texte de M. le professeur Kulisch. Comme dans le reste de l'ouvrage nos additions sont intercalées entre crochets (Note des traducteurs).

[2] C'est-à-dire d'acide sulfurique calculé en sulfate neutre de potasse.

Correction des moûts dans les conditions suivantes :

1° Quand le moût est trop pauvre en sucre :

Chaptalisation à l'aide de sucre cristallisé (saccharose) inverti ou non, ou à l'aide de moût concentré (sucrage maximum sous quelque forme que ce soit : 10 kgr. de sucre pour 3 Hl. de vendange) ou vinage au moyen de l'alcool provenant de la distillation du vin ou d'alcool neutre rectifié (vinage maximum 3 o/o d'alcool) ;

2° Quand le moût est trop pauvre en acidité :

Addition d'acide tartrique ou d'acide citrique cristallisé pur.

Les deux opérations ci-dessus ne peuvent être pratiquées sur un même moût : un moût qui a été sucré ou viné ne pouvant être acidulé et réciproquement.

Désulfitation des moûts sulfités par les moyens physiques (vide, chaleur, etc.).

Collages avant ou après filtration avec les substances indiquées pour les vins ci-après.

Traitement par le charbon pur.

Addition de levures sélectionnées.

Phosphate d'ammoniaque à la dose maximum de 10 grammes par hectolitre.

Pasteurisation, filtration, ainsi que les opérations physiques ou mécaniques n'apportant pas de modifications dans la composition des moûts.

Opérations faites sur les vins : Coupage des vins entre eux.

Coupage des vins avec des moûts concentrés ou non.

Collage avec les substances suivantes : albumine de sang desséché, albumine fraîche du blanc d'œuf, albumine du blanc d'œuf desséché, sang frais ou desséché, caséine pure, lait écrémé non corrompu, gélatine pure, colle de poissons, les diverses préparations consistant en dissolutions des substances albuminoïdes précitées et tous les albuminoïdes alimentaires non altérées et non additionnées d'anti-ferments autres que l'acide sulfureux, les bisulfites ou métasulfites alcalins.

Clarification par certaines substances inertes telles que la terre d'Espagne, le kaolin, la terre d'infusoires.

Tannisage.

Addition d'acide citrique à la dose maximum de 50 grammes par hectolitre.

Addition de sel marin effectuée en mélangeant ce produit avec l'albumine servant au collage (la proportion totale de sel marin ajouté, y compris celle qui a pu être ajoutée antérieurement au moût, ne doit pas excéder 1 gramme par litre).

Traitement au charbon pur pour les vins blancs noircissant ou les vins tachés provenant de la vinification en blanc.

Addition de caramel, de sucre cristallisé (saccharose) ou de sucre de raisin.

Traitement à l'acide sulfureux pur, provenant soit de la combinaison

du soufre, soit de l'acide sulfureux liquéfié, soit des bisulfites et métasulfites alcalins, soit de solutions hydro-alcooliques d'acide sulfureux. La dose d'acide sulfureux libre ne devra pas dépasser au moment de la mise en consommation, la dose de 100 milligrammes, quelle que soit la dose d'acide sulfureux total. Les bisulfites et métasulfites alcalins ne pourront être employés à une dose supérieure à 50 grammes par hectolitre.

Emploi de l'acide carbonique pour les ouillages et les manipulations du vin, telles que les soutirages.

Action du froid : réfrigération simple pour faciliter la défécation des vins en congélation en vue de pratiquer leur concentration partielle.

Pasteurisation ; filtration, ainsi que les opérations physiques ou mécaniques n'apportant pas de modifications dans la composition du vin.

Opérations facultatives. — Sur les moûts :

Addition de résine de pin dans une proportion de 2 à 8 o/o.

Sur les vins :

Coupage de vins et de vins liqueurs.

Vins mousseux

Définitions. — Le vin mousseux est celui dont la mousse résulte exclusivement de la fermentation alcoolique. Ce terme générique désigne les vins rouges et blancs de n'importe quelle région.

A seul droit à la dénomination d'un cru, d'un pays ou d'une région le vin mousseux qui en provient exclusivement.

Le vin gazéifié ou vin mousseux gazéifié est celui dont l'effervescence est produite même partiellement par l'introduction directe de gaz acide carbonique.

Compléter cette définition en intercalant les phrases suivantes :

Cette fermentation étant obtenue, soit au moyen du sucre naturel du raisin, soit au moyen d'une addition de saccharose.

L'emploi des expressions : champagnisés, champagnisation et autres analogues est interdit.

Opérations régulières. — Opérations régulières des vins ordinaires.

Addition de liqueur (saccharose ou sucre de raisin dissous dans du vin alcoolisé ou non au moyen d'alcool de vin) pour édulcorer le vin suivant le goût des divers clients.

Vins de liqueur

Définition. — On appelle vins de liqueur des vins alcoolisés ou préparés par le coupage des différents vins ou matières premières suivantes, qui sont elles-mêmes des vins de liqueur :

1° Vins secs suralcoolisés.

2° Vins demi-doux résultant de la fermentation par partie, celle-ci étant arrêtée naturellement ou par addition d'alcool.

3° Vins doux résultant de l'addition d'alcool à la vendange ou aux moûts; les mistelles qui sont les produits obtenus par addition d'alcool rectifié à des moûts non fermentés de raisins frais, rentrent dans cette classe.

4° Vins cuits alcoolisés.

Pour la préparation de ces différents vins, le raisin peut être plus ou moins passerillé.

Dans la vinification, on emploie de préférence l'alcool de vin, lorsqu'on fait usage d'autres produits, ceux-ci sont des alcools rectifiés à 95° au moins.

A seul droit à la dénomination d'un cru, d'un pays ou d'une région, le vin de liqueur qui en provient exclusivement.

Ajouter :

On peut employer dans la préparation des vins de liqueur :

Des moûts concentrés.

Des moûts mutés à l'acide sulfureux.

Du caramel de sucre cristallisé (saccharose) ou de sucre de raisin.

Opérations régulières. — Opérations régulières des vins ordinaires.

Le vinage peut être fait jusqu'à 23°.

La teneur maxima en sulfate de potasse dans les vins de liqueur peut atteindre 4 grammes par litre, avec une tolérance de 10 o/o en plus.]

MOUT

Pour apprécier le degré de maturité du jus de raisin en vue de la fabrication du vin on ne détermine généralement que sa teneur en acide et en sucre, et on se contente presque toujours de déduire cette dernière de la densité du moût.

Prélèvement et préparation de l'échantillon. — Les différentes parties du jus d'un grain (jus provenant de la chair, de la peau et des pépins), les différents grains suivant leur degré de maturité et de pourriture, les grappes d'origine différentes peuvent présenter des compositions très variables, que les procédés habituels de fabrication du vin ne rendront pas identiques (écrasage, foulage). Les produits obtenus par pressurage du marc (vin de presse) et qui forment 10 à 15 o/o de la quantité totale se différencient très nettement du pied de cuve ; ils sont notamment plus riches en non-sucre, en substances minérales, en tannin et en matières colorantes, mais ils contiennent moins de sucre et d'acide libre. Le meilleur prélèvement d'échantillon et par suite le seul applicable à des recherches scientifiques est celui effectué sur le mélange de la totalité du moût sortant du pressoir. Mais lorsqu'il s'agit de prendre l'échantillon avant le pressurage, à cause de la rapidité avec laquelle le moût entre en fermentation (ce qui est toujours le cas pour des raisins destinés à la

fabrication du vin rouge) il faut obtenir un mélange aussi parfait que possible des différentes parties du moût et prendre ensuite l'échantillon en différents endroits de la masse.

Lorsqu'on effectue l'essai d'un moût présentant un trouble dû à des substances mucilagineuses et des produits en suspension, comme cela a lieu fréquemment en pratique, on obtient toujours une densité trop élevée de plusieurs degrés. En laissant décanter le moût dans un endroit frais et en utilisant les couches supérieures sensiblement claires, on peut éviter les erreurs grossières dues à la présence de ces produits. Pour des analyses plus exactes une filtration préalable sur papier filtre est indispensable. On éliminera la majeure partie de l'acide carbonique contenue dans le moût en agitant énergiquement celui-ci dans un flacon incomplètement rempli.

La fermentation exerçant une influence extrêmement considérable sur la composition du moût, surtout en ce qui concerne la teneur en sucre, il faut éviter autant que possible la fermentation et dans tous les cas rechercher si elle est déjà commencée. Pour les moûts qui doivent être expédiés on empêche la fermentation par une addition de 3 gouttes d'huile de moutarde ou de 5 gouttes d'aldéhyde formique en solution à 40 o/o, par demi-litre de moût. Pour interrompre une fermentation déjà commencée, il faut doubler les quantités indiquées ci-dessus. Les résultats de l'analyse du moût ainsi que celui du dosage de l'alcool ne sont guère influencés par ces additions, mais il faut veiller à ce que même les moûts stériles ne se modifient pas à la longue par le dépôt d'une quantité notable de tartre, surtout si, la vendange ayant eu lieu par un temps chaud, les moûts ont été ensuite fortement refroidis.

1. **Détermination de la densité du moût.** — Dans la pratique on se contente, en général, de déduire approximativement la teneur en sucre de la densité du moût. D'après cette densité et en se servant d'une table des densités des solutions de sucre de canne, on calcule approximativement la teneur du moût en substance sèche et on en retranche un nombre empirique obtenu par l'expérience (2 à 4 gr. pour 100 cm^3) représentant la teneur en non-sucre. Très souvent on remplace les tables et les calculs qu'elles comportent par les formules indiquées plus loin ; d'ailleurs, les résultats n'en sont guère moins exacts. En effet, même en se servant des meilleures tables on ne déduit du poids spécifique la teneur totale du moût en substances dissoutes que d'une façon tout à fait approximative, car les corps dissous sont de nature très différente et influent par conséquent d'une manière variable sur le poids spécifique ; en outre, ces produits se trouvent en proportions très variables suivant la nature du moût. On peut encore moins établir une formule générale et simple pour l'essai du moût concernant le rapport $\frac{\text{sucre}}{\text{non-sucre}}$, ainsi que cela a été déjà tenté pour la construction d'appareils devant donner directement la teneur en sucre du moût (Appareils de Klosterneuburg, Schmidt-Ackert, Barth, etc).

Le rapport $\frac{\text{sucre}}{\text{non-sucre}}$ est particulièrement influencé par la variété des raisins et les conditions climatériques de l'année. Après des étés chauds et secs on trouve, en général, pour une même quantité de sucre une proportion bien plus faible de non-sucre que dans les années pluvieuses et froides ; dans ce cas les raisins n'étant pas mûrs fournissent un moût contenant des quantités relativement élevées de sels, d'acides, de substances azotées, etc. On trouve par exemple des moûts dont la teneur en substances minérales varie entre 0,18 et 0,75 et la teneur en acides libres entre 0,25 et 2 gr. 2 par 100 cm^3.



Fig. 238. — Presse de laboratoire Salleron-Dujardin.

En raison de ces causes d'erreurs fondamentales il semblerait impossible de considérer comme une méthode exacte, de déduire la teneur en sucre à partir de la densité du moût. Mais elle suffit cependant dans la pratique.

[C'est à la suite des travaux de Chaptal que Cadet de Vaux employa l'aéromètre de Baumé pour l'étude des raisins et des moûts sous le nom de gleuco-œnomètre et qu'il conseilla d'ajouter du sucre à la vendange jusqu'à ce que le moût pèse 10° B., car suivant Chaptal c'est la densité minima d'un moût fournissant un vin de bonne qualité. Par suite d'une coïncidence toute fortuite, les degrés de l'aréomètre de Baumé représentent approximativement le degré alcoolique que possèdera le vin après fermentation.

Le gleuco-œnomètre, encore très employé, est un aréomètre lesté de telle façon que dans l'eau pure il s'enfonce jusqu'au milieu de la tige où

est gravée la division zéro ; l'instrument porte au-dessous du zéro les degrés de l'aréomètre Baumé, et au-dessus ceux du pèse esprit de Cartier. La première échelle indique de combien la densité du moût non fermenté dépasse celle de l'eau ; la seconde donne les changements de densité dus à la production de l'alcool par fermentation. En face de la division zéro se trouve écrit le mot : décuvage (voir fabrication). Pour améliorer l'instrument de Cadet de Vaux, le docteur Guyot fit construire vers 1860 un appareil qu'il nomma glucomètre et qui porte trois échelles différentes : la première est celle de Baumé, la seconde représente le nombre de grammes de sucre contenu dans un litre de moût, enfin la troisième la richesse alcoolique que possèdera le vin après fermentation.

Au lieu de ces instruments il vaut mieux se servir du mustimètre de Salleron, c'est un aréomètre portant l'échelle densimétrique de Gay-Lussac, il marque par conséquent 1000 dans l'eau distillée à 15° C., (zéro du glucomètre).

Pour essayer un moût il suffit d'y plonger le mustimètre et un thermomètre. Si l'on veut opérer sur du raisin on en prélève quelques grappes représentant autant que possible un échantillon moyen, on les écrase avec une petite presse (fig. 238) et on reçoit le jus dans une éprouvette après l'avoir filtré sur un linge ou un tamis de crin. Dans ce liquide on plonge le mustimètre et le thermomètre. La densité obtenue est corrigée suivant la température à l'aide de la table suivante (table I).

TABLE I

Corrections de la densité du moût suivant la température

Température	Corrections	Température	Corrections	Température	Corrections
10°	à retrancher — 0,6	21°	+ 1,1	31°	+ 3.7
11°	— 0,5	22°	+ 1,3	32°	+ 4,0
12°	— 0,4	23°	+ 1,6	33°	+ 4,3
13°	— 0,3	24°	+ 1,8	34°	+ 4,6
14°	— 0,2	25°	+ 2,0	35°	+ 5,0
15°	0	26°	+ 2,3	36°	+ 5,3
16°	à ajouter + 0,1	27°	+ 2,6	37°	+ 5,7
17°	+ 0,3	28°	+ 2,8	38°	+ 6,0
18°	+ 0,5	29°	+ 3,1	39°	+ 6 4
19°	+ 0,7	30°	+ 3,4	40°	+ 6,8
20°	+ 0,9				

A l'aide de la densité corrigée et de la table ci-dessous (table II) dressée par Salleron et Dujardin on détermine le poids du sucre par litre, la richesse alcoolique du vin après fermentation et le poids de sucre cristallisé pur ou d'eau qu'il faut ajouter à un litre de moût pour que le vin contienne après fermentation 10 o/o d'alcool (en France et dans certains pays le sucrage des moûts est réglementé). Le mouillage des moûts de raisin est interdit en France, il n'a aucune raison d'être pratiqué dans les pays comme l'Allemagne où les moûts ne sont généralement pas trop sucrés ; c'est aux viticulteurs à se conformer aux lois de leur pays à cet égard.

TABLE II

Richesses saccharine et alcoolique du moût de raisin

Densités ou degrés du mustimètre. Poids en grammes d'un litre de moût.	Degrés de l'aréomètre de Baumé pèse-moûts ou gleuco-œnomètre.	Grammes de sucre par litre de moût.	Richesse alcoolique du vin fait. Litres d'alcool pur par hectolitre.	Sucre cristallisable qu'il faut ajouter à un litre de moût pour obtenir du vin à 10 % d'alcool	Eau qu'il faut ajouter à un litre de moût pour le ramener à la densité 1075 (10° Baumé)	Degrés correspondants des aréomètres étrangers	
						Van Babo Klosterneubourg sucre pour cent.	Œchslé.
				grammes	centilitres		
1035	4,9	63	3,7	107			35
1036	5,0	66	3,9	104			36
1037	5,1	69	4,0	102			37
1038	5,3	72	4,2	99			38
1039	5,5	74	4,4	95			39
1040	5,6	76	4,5	93			40
1041	5,7	80	4,7	90			41
1042	5,8	82	4,8	88			42
1043	5,9	84	5,0	85			43
1044	6,0	87	5,1	83			44
1045	6,1	90	5,3	80			45
1046	6,3	92	5,4	78			46
1047	6,4	95	5,6	75			47
1048	6,6	98	5,7	73			48
1049	6,7	100	5,9	70			49
1050	6,9	103	6,0	68			50
1051	7,0	106	6,2	65		10,64	51
1052	7,1	108	6,3	63		10,85	52
1053	7,2	111	6,5	59		11,05	53
1054	7,4	114	6,7	56		11,25	54
1055	7,5	116	6,8	54		11,45	55
1056	7,6	119	7,0	51		11,66	56
1057	7,8	122	7,2	48		11,86	57
1058	7,9	124	7,3	46		12,06	58
1059	8,0	127	7 5	42		12,26	59
1060	8,1	130	7,6	41		12,47	60
1061	8,3	132	7,8	37		12,67	61
1062	8,4	135	7,9	36		12,87	62
1063	8,5	138	8,1	32		13,06	63
1064	8,6	140	8,2	31		13,26	64
1065	8,8	143	8,4	27		13,47	65
1066	8,9	146	8,6	24		13,66	66
1067	9,0	148	8,7	22		13,91	67
1068	9,2	151	8,9	19		14,05	68
1069	9,3	154	9,0	17		14,25	69
1070	9,4	156	9,2	13		14,45	70
1071	9,5	159	9,3	12		14,64	71
1072	9,7	162	9,5	8		14,83	72
1073	9,8	164	9,6	7		15,03	73
1074	9,9	167	9,8	3		15,22	74
1075	10,0	170	10,0			15,41	75
1076	10,2	172	10,1		1	15,60	76
1077	10,3	175	10,3		2	15,80	77
1078	10,4	178	10,5		4	15,99	78
1079	10,5	180	10,6		5	16,18	79
1080	10,7	183	10,8		6	16,38	80

TABLE II (*Suite*)

Richesses saccharine et alcoolique du moût de raisin.

Densités ou degrés du mustimètre. Poids en grammes d'un litre de moût.	Degrés de l'aréomètre de Baumé pèse-moûts ou glenco-œnomètre.	Grammes de sucre par litre de moût	Richesse alcoolique du vin fait. Litres d'alcool pur par hectolitre.	Sucre cristallisable qu'il faut ajouter à un litre de moût pour obtenir du vin à 10 o/o d'alcool.	Eau qu'il faut ajouter à un litre de moût pour le ramener à la densité 1075 (10° Baumé)	Degrés correspondants des aréomètres étrangers	
						Van Babo Klosterneubourg sucre pour cent.	Œchslé.
				grammes	centilitres		
1081	10,8	186	10,9		8	16,57	81
1082	10,9	188	11,0		9	16,76	82
1083	11,0	191	11,2		10	16,96	83
1084	11,1	194	11,4		12	17,15	84
1085	11,3	196	11,5		13	17,34	85
1086	11,4	199	11,7		14	17,53	86
1087	11,5	202	11,9		16	17,72	87
1088	11,6	204	12,0		17	17,91	88
1089	11,7	207	12,2		18	18,09	89
1090	11,9	210	12,3		20	18,28	90
1091	12,0	212	12,5		21	18,47	91
1092	12,1	215	12,6		22	18,65	92
1093	12,3	218	12,8		24	18,85	93
1094	12,4	220	12,9		25	19,04	94
1095	12,5	223	13,1		26	19,23	95
1096	12,6	226	13,3		28	19,42	96
1097	12,7	228	13,4		29	19,60	97
1098	12,9	231	13,6		30	19,79	98
1099	13,0	234	13,8		31	19,97	99
1100	13,1	236	13,9		33	20,17	100
1101	13,2	239	14,1		34	20,35	101
1102	13,3	242	14,3		36	20,53	102
1103	13,5	244	14,4		37	20,71	103
1104	13,6	247	14,6		38	20,89	104
1105	13,7	250	14,7		40	21,09	105
1106	13,8	252	14,9		41	21,26	106
1107	13,9	255	15,0		42	21,45	107
1108	14,0	258	15,2		43	21,63	108
1109	14,2	260	15,3		45	21,81	109
1110	14,3	263	15,5		46	21,99	110
1111	14,4	266	15,7		48	22,17	111
1112	14,5	268	15,9		49	22,35	112
1113	14,6	271	16,0		50	22,53	113
1114	14,7	274	16,2		52	22,71	114
1115	14,8	276	16,3		53	22,89	115
1116	15,0	279	16,4		54	23,07	116
1117	15,1	282	16,6		56	23,26	117
1118	15,2	284	16,7		57	23,44	118
1119	15,3	287	16,9		59	23,66	119
1120	15,4	290	17,1		60	23,80	120

TABLE II (*Suite*)

Richesses saccharine et alcoolique du moût de raisin

(*Table spéciale pour les Vins sucrés, les Mistelles et les Moûts concentrés*)

Densités ou degrés du mustimètre. Poids en grammes d'un litre de moût.	Degrés de l'aréomètre de Baumé pèse-moûts ou gleuco-œnomètre.	Grammes de sucre par litre de moût.	Richesse alcoolique du vin fait. Litres d'alcool pur par hectolitre.	Densités ou degrés du mustimètre. Poids en grammes d'un litre de moût.	Degrés de l'aréomètre de Baumé pèse-moûts ou gleuco-œnomètre.	Grammes de sucre par litre de moût.	Richesse alcoolique du vin fait. Litres d'alcool pur par hectolitre.
1121	15,5	292,6	17,3	1146	18,4	359,3	21,2
1122	15,6	295,3	17,4	1147	18,5	362,0	21,3
1123	15,8	298,0	17,6	1148	18,6	364,6	21,5
1124	15,9	300,6	17,7	1149	18,7	367,3	21,7
1125	16,0	303,3	17,9	1150	18,8	370,0	21,8
1126	16,1	305,9	18,0	1151	18,9	372,6	22,0
1127	16,2	308,6	18,2	1152	19,0	375,3	22,2
1128	16,4	311,2	18,3	1153	19,1	378,0	22,3
1129	16,5	313,9	18,5	1154	19,2	380,6	22,4
1130	16,6	316,5	18,7	1155	19,4	383,3	22,6
1131	16,7	319,2	18,8	1156	19,5	386,0	22,8
1132	16,8	321,9	19,0	1157	19,6	388,6	23,0
1133	16,9	324,6	19,1	1158	19,7	391,3	23,1
1134	17,0	327,2	19,3	1159	19,8	393,9	23,2
1135	17,1	329,9	19,5	1160	19,9	396,6	23,4
1136	17,2	332,6	19,6	1161	20,0	398,7	23,5
1137	17,4	335,3	19,8	1162	20,1	401,5	23,6
1138	17,5	337,9	19,9	1163	20,2	404,2	23,8
1139	17,6	340,6	20,1	1164	20,4	407,0	24,1
1140	17,7	343,3	20,2	1165	20,5	409,7	24,2
1141	17,8	346,0	20,4	1166	20,6	412,4	24,3
1142	17,9	348,6	20,5	1167	20,7	415,1	24,5
1143	18,0	351,3	20,7	1168	20,8	417,8	24,6
1144	18,1	354,0	20,9	1169	20,9	420,6	24,8
1145	18,2	356,6	21,1	1170	21,0	423,3	25,0

Si, par exemple, la correction relative à la température ayant été effectuée, la densité du moût est trouvée à 1065, il en résulte d'après la table, que ce moût contient 143 gr. de sucre de raisin par litre, que le vin fait renfermera 8,4 o/o d'alcool et qu'il faudra, si l'on veut obtenir avec un pareil moût un vin d'une richesse alcoolique de 10 o/o, y ajouter par litre 27 gr. de sucre cristallisé pur.

La troisième colonne faisant connaître le poids de sucre dissous dans le moût a été calculée à l'aide de la formule suivante :

$$x = \frac{(D - 1000) \times 1000}{1600 - 1000} \times 1600 - 30.$$

x, poids du sucre cherché, D, densité du jus sucré, 1600, densité moyenne du sucre pur, 30, poids moyen (en grammes) de la matière extractive autre que le sucre dissoute dans un litre de moût. Ce dernier chiffre est le seul terme incertain de la formule, Salleron a estimé qu'il ne s'écartait pas trop de la vérité en fixant à 30 gr. par litre la proportion de ces matières extractives qui se déposent pendant et après la fermentation et constituent finalement l'extrait sec du vin.

La quatrième colonne du tableau a été obtenue en multipliant le poids de sucre de raisin indiqué dans la troisième colonne par 0 cm^3 59, qui représente le volume d'alcool que fournit 1 gr. de sucre de raisin. Ce coefficient 0,59 est empirique, il est le résultat de l'expérience acquise par les viticulteurs les plus compétents. On sait

que la composition chimique du sucre de raisin est telle que, par la fermentation, 1 gr. de glucose se décompose en :

Alcool.	0 gr. 4846
Acide carbonique	0 gr. 4667
Glycérine, acide succinique, matières indéterminées. .	0 gr. 0487
Total.	1 gr. 0000

d'où 1 gr. de glucose donne $\frac{0,4846}{0,794} = 0$ cm³ 61 d'alcool, la densité de l'alcool absolu étant 0.794.

Théoriquement, le chiffre 0 cm³ 61 est exact, mais pratiquement, une certaine partie de sucre échappe à la fermentation et reste dans le vin jusqu'à ce qu'il subisse une deuxième fermentation, après laquelle le vin s'éclaircit en donnant lieu à un nouveau dépôt Enfin, si l'on tient compte des légères pertes d'alcool qui se produisent, par évaporation, pendant la fermentation, on admettra sans peine que le chiffre 0 cm³ 59 n'est pas trop faible.

La cinquième colonne donnant le poids du sucre à ajouter au moût insuffisamment sucré pour que le vin fait ait 10 0/0 d'alcool, a été calculée en multipliant la différence entre la richesse alcoolique trop faible qu'aura le vin fait et 10 degrés, par 17 gr. qui représentent le poids de sucre cristallisable *blanc* nécessaire pour produire 1 centilitre d'alcool. Le coefficient 17 est, lui aussi, un chiffre empirique fourni par l'expérience ; il est théoriquement 16,39, mais la pratique de la vinification démontre qu'il doit être élevé à 17 gr., pour compenser les pertes subies pendant la fermentation.

La sixième colonne a été calculée par la formule : $x = \frac{D - d}{d - 1000}$ dans laquelle $d =$ la densité normale du moût qui doit fermenter : $D =$ la densité de jus de raisin qu'il faut diluer, et $x =$ le volume d'eau qu'il faut ajouter à chaque litre de moût pour le ramener à la densité d.

L'utilité de cette formule a été contestée par les uns, recommandée par les autres : nous estimons qu'elle peut rendre et qu'elle rend certainement de grands services aux viticulteurs des pays chauds, qui récoltent des raisins donnant des moûts ayant une richesse saccharine exagérée, susceptible de donner au vin un degré alcoolique tel, que la fermentation soit arrêtée avant la transformation complète du sucre en alcool (1)].

En Allemagne, le densimètre de Ochsle seul, s'est répandu d'une façon générale ; on l'emploie sous sa forme originale la plus simple sans l'indication de la teneur en sucre. Les viticulteurs et les négociants en vins considèrent en général que les degrés Ochsle donnent une indication plus précise sur la qualité du moût que sur la teneur en sucre.

Les degrés du densimètre Ochsle donnent en abrégé la densité du moût : ils indiquent en grammes l'excès du poids d'un litre de moût sur un litre d'eau. Un moût marquant 98° aura donc une densité de 1,098. Les densimètres métalliques (généralement en laiton) qui sont souvent employés sont facilement bosselés ou déformés par les chocs, en outre si on ne les maintient pas très propres ils subissent peu à peu une perte de poids et par suite indiquent presque toujours des degrés trop élevés. En général, les densimètres employés dans la fabrication du vin ne sont pas exacts. Les densimètres, qui à côté des degrés Ochsle, donnent les pourcentages correspondant en sucre établis d'une façon empirique quelconque et qui, en outre, donnent souvent aussi la température, ne sont guère recommandables pour des opérateurs inexpérimentés. La maison

[1] D'après Salleron-Dujardin, *Notice sur les instruments de précision appliqués à l'œnologie*, Paris, 1905.

Ehrardt et Metzger, à Darmstadt construit un densimètre contrôlé par la station de Colmar; son échelle très lisible permet de le recommander particulièrement aux opérateurs qui ne sont pas chimistes et son prix est assez modéré pour ne pas l'empêcher d'entrer dans la pratique. Si la lecture n'est pas effectué à la température normale de 15° C. il faudra ajouter ou retrancher 0°2 Ochsle par degré centigrade, suivant que la température sera supérieure ou inférieure à + 15° C.

On trouvera approximativement le nombre de grammes de sucre contenus dans 100 cm³ de moût, en divisant par 4 la densité du moût exprimée en degrés Ochsle et en retranchant 2 ou 3 du quotient ainsi trouvé. Pour tous les moûts de densité moyenne, on peut également trouver la teneur en sucre contenue dans 100 cm³ de moût, en divisant la densité de ce dernier par le nombre 5.

On pourra également en pratique appliquer la règle suivante à tous les moûts dont la composition ne s'écarte pas trop de la moyenne : on obtient la quantité d'alcool en grammes contenue dans 100 cm³ du vin, qui sera fourni par le moût, en divisant par le nombre 10 la densité de ce dernier exprimée en degrés Ochsle.

Lorsque la fermentation du moût a commencé toutes ces relations ne sont plus applicables. La détermination de la densité du moût n'aura donc de valeur que si ce dernier n'a pas encore subi la moindre fermentation.

Avant même que celle-ci ait été reconnu au dégagement de bulles d'acide carbonique; il a pu se former 0 gr. 2 à 0 gr. 3 d'alcool par 100 cm³ de moût, surtout s'il s'agit de moûts de raisins fortement gâtés, qui par des temps chauds contiennent déjà dans leurs grains de petites quantités d'alcool. Lorsqu'il s'agit d'analyses exactes, notamment dans des recherches scientifiques, on devrait toujours, pour cette raison, doser l'alcool dans le moût, si l'on on n'a pas acquis la certitude qu'aucune fermentation ne s'est produite pendant la vendange et le pressurage. Il faut également éviter un commencement de fermentation pendant la durée de l'analyse, le plus sûr est de chauffer le moût à + 70° dans une bouteille incomplètement remplie et solidement bouchée (par exemple dans une bouteille à champagne). En raison de la grande facilité d'altération du moût il faut mesurer en même temps les quantités de moût nécessaires pour tous les dosages et effectuer ceux-ci aussitôt.

La fermentation de 2 gr. de sucre et la formation de 1 gr. d'alcool diminue la densité du moût d'environ 10° Ochsle. Dans le cas d'un moût déjà fermenté on pourra par conséquent calculer assez exactement sa densité primitive en ajoutant à la densité du moût fermenté 10 fois la quantité d'alcool qu'il contient, quantité exprimée en grammes dans 100 cm³. Exemple : densité du moût 69° ; teneur en alcool : 1 gr. 3 dans 100 cm³ ; donc densité primitive du moût avant fermentation = 69 + 13 = 82° Ochsle.

On trouvera un exposé détaillé des méthodes d'analyses des moûts et

des vins utilisés fréquemment dans la fabrication dans : KULISCH, *Anleitung zur sachgemässen Weinverbesserung*, 2e édition, librairie Paul Parey, Berlin, 1903, pages 118 à 140. Nous ne parlerons de ces méthodes par la suite qu'en tant qu'elles présenteront de l'intérêt pour le chimiste.

[Le mustimètre ou le densimètre peuvent servir en outre à vérifier la richesse alcoolique acquise ou en puissance des moûts devant servir à la fabrication des vins doux naturels. D'après la circulaire de l'administration des contributions indirectes (application de l'article 22 de la loi de finances de l'exercice 1898) les employés, appelés à constater le mutage, avant l'achèvement de la fermentation des vins doux pour lesquels les viticulteurs ont réclamé le bénéfice du régime des vins doux naturels, doivent s'assurer, avant tout versement d'alcool, que ces vins possèdent naturellement, une richesse alcoolique totale, acquise ou en puissance, d'au moins 14 degrés.

Si le moût n'a subi aucune fermentation la vérification est des plus simples; il suffit de plonger le mustimètre ou le densimètre dans le moût et de se reporter aux tables de SALLERON ; le moût du vin doux naturel non fermenté, doit, pour satisfaire à la loi, avoir une densité minimum de 1101 qui correspond à 239 gr. de sucre et a une richesse alcoolique en puissance de 14 degrés.

Si le moût a subi un commencement de fermentation les indications sont faussées par la présence de l'alcool ; il faut dans ce cas distiller le moût pour doser l'alcool (voir page 584) ce qui donne la richesse alcoolique acquise, puis ramener le résidu de la distillation au volume primitif et en déterminer la densité, ce qui au moyen des tables donne la richesse alcoolique en puissance. La somme des deux résultats ainsi obtenus est la richesse alcoolique totale acquise et en puissance.

Une loi récente a décidé que l'édulcoration des vins faite dans le but de leur donner du « moelleux » et de les conserver sucrés, n'est plus permise qu'avec des moûts de raisins partiellement fermentés contenant au moins 5° d'alcool et au plus 7°5, ayant un minimum de 60 gr. de sucre non décomposé et pouvant doser plus de 350 mgr. d'acide sulfureux par litre, cet acide ayant été ajouté pour empêcher la fermentation du sucre.

2. *Dosage du sucre par voie chimique.* — Ainsi que nous l'avons exposé le dosage du sucre à l'aide de l'aréomètre ne donne que des résultats approchés.

Pour obtenir une plus grande exactitude il est nécessaire de recourir à la méthode chimique en dosant le sucre par la liqueur de FEHLING.

Ce dosage est effectué de la façon suivante : dans une fiole jaugée de 250 cm³ on introduit 10 cm³ de moût filtré prélevé avec une pipette, puis on complète à 250 cm³ avec de l'eau distillée. D'autre part on verse dans une capsule de porcelaine 10 cm³ de liqueur de FEHLING, 10 cm³ d'eau distillée, et on ajoute 2 ou 3 pastilles de potasse caustique pour neutraliser l'acidité du moût. On porte le liquide à l'ébullition et on verse goutte

à goutte, avec une burette, le moût dilué préparé comme il a été dit plus haut jusqu'à décoloration. Si x est le nombre de centimètres cubes de moût étendu, nécessaires pour décolorer 10 cm³ de liqueur de FEHLING (= 0 gr. 05 de glucose), la teneur du moût en sucre de raisin sera de :

$$\frac{0,05 \times 1000 \times 25}{x} \text{ grammes par litres.}$$

La teneur en sucre ainsi obtenue n'est pas absolument rigoureuse car le moût contient des substances réductrices autres que le sucre de raisin de sorte que le résultat est un peu élevé. On évalue généralement à 1 gr. par litre ces produits et on retranche ce chiffre du résultat fourni par le dosage. Dans ces conditions la richesse saccharine du moût sera donné par la formule :

$$\frac{0,05 \times 1000 \times 25}{x} - 1$$

La teneur du moût en sucre ayant été ainsi déterminée on peut en déduire facilement quelle sera la richesse alcoolique du vin après fermentation ; en effet 1 kgr. de glucose donne :

Alcool.	0 kgr. 4847 ou 0 l. 61
Acide carbonique . . .	0 kgr. 4667
Glycérine.	0 kgr. 0323 etc.

Dans le cas ou la quantité de sucre trouvé par l'essai chimique correspond exactement a l'un des chiffres de la table donnée page 557, on trouve immédiatement sans calcul la richesse alcoolique qu'aura le vin résultant de la fermentation du moût essayé.]

3. *Détermination de l'acidité du moût.* — On opèrera pour des recherches scientifiques d'après la méthode décrite pour l'analyse du vin (n° 6 des prescriptions officielles allemandes). Dans la pratique on a proposé de nombreux procédés et appareils plus simples pour le dosage des acides. Les seuls appareils qui se soient répandus sont les acidimètres simples dans lesquels la saturation des acides a lieu dans un tube gradué en employant la teinture de tournesol comme indicateur. Ces appareils sont analogues aux acétimètres utilisés pour les analyses des vinaigres. Dans le cas des moûts le vinage n'est cependant pas facile à reconnaître dans le liquide même et la méthode manque par conséquent de précision surtout dans des mains inexpérimentées (La coloration propre du moût est particulièrement gênante car à mesure que la neutralisation s'effectue beaucoup de moûts prennent une coloration très foncée ; de petites quantités d'acide carbonique peuvent également exercer une grande influence, etc.) Aussi dans la pratique revient-on de plus en plus au titrage des moûts en utilisant une simple burette (par exemple celle de BINKS) et en employant la méthode officielle d'analyse des vins.

[PASTEUR [1] se sert pour cette détermination d'eau de chaux titrée à l'aide

[1] *Etudes sur le vin*, p. 263.

d'une solution normale d'acide sulfurique. Il n'ajoute pas de tournesol, car le moût le plus incolore provenant de raisins rouges ou blancs, renferme toujours des matières qui se colorent sous l'influence de la moindre quantité d'alcali mise en excès. La concentration de la solution de chaux est telle que 25 à 27 cm^3 correspondent à 10 cm^3 d'acide sulfurique normal. On verse rapidement cette solution dans 10 cm^3 de moût filtré jusqu'à changement de coloration ou jusqu'à ce que le moût primitivement incolore prenne une teinte jaune verdâtre; du chiffre lu sur la burette on retranche une ou deux gouttes, qui représentent le volume d'eau de chaux nécessaire pour faire virer la matière colorante. Le dosage n'est pas rendu inexact par une précipitation de tartrate de calcium pendant l'essai.

On exprime l'acidité du moût en acide tartrique ou en acide sulfurique par litre.

Le dosage de l'acidité des moûts est fort intéressant pour le vigneron car elle a une influence considérable sur la qualité du vin qu'on obtiendra, sur les levures pendant la fermentation, sur la classification du vin fait et sur sa conservation.

L'acidité normale des moûts de cépages français est de 7 à 8 gr. d'acide tartrique par litre ; celle des moûts de cépages américains de 11 à 12 gr. d'acide tartrique par litre.

Il faudra se rapprocher le plus possible de ces chiffres si l'on veut obtenir une fermentation irréprochable ; le mieux, dans tous les cas, est d'ajouter l'acide tartrique au fur et à mesure de la mise en cuve, en le répartissant, aussi également que possible, dans toute la vendange. S'il est trop tard, c'est-à-dire si la fermentation est achevée, on mettra l'acide avant le décuvage, surtout si le soutirage doit avoir lieu à l'air libre, le contact de l'air pouvant provoquer un commencement de « casse ». Enfin, si on a des vins déjà décuvés, on ne tardera pas non plus à les acidifier ; on les mettra ainsi à l'abri des accidents provenant de leur mauvaise constitution [1].

En France l'addition d'acide tartrique cristallisé pur dans les moûts insuffisamment acides est autorisée ; l'emploi simultané de l'acide tartrique et du sucre est interdit.

Nous décrirons à propos de l'analyse proprement dite du vin, page 621 les acidimètres les plus employés.

4. *Autres dosages fréquemment effectués dans les moûts.* — Le dosage des autres constituants du moût, notamment le dosage souvent nécessaire du sucre, de l'acide tartrique et des matières minérales, est effectué d'après les méthodes qui seront décrites par la suite pour l'analyse des vins.

Il faudra cependant, dans le cas des moûts, tenir compte des particularités suivantes :

[1] Degrully, *Progrès agricole et viticole de Montpellier*, sept. 1904, *loc. cit.*

Très souvent on tiendra aussi à connaître la teneur en « non-sucre » du moût, car on pourra dans certaines limites en tirer des conclusions sur la teneur en extrait du vin qui sera obtenu. Cette connaissance aura notamment une grande importance pour le sucrage des moûts, afin de se maintenir dans les limites légales de la teneur en extrait des vins.

On dose les « non-sucre » en déduisant la teneur en extrait du poids spécifique primitif du moût, à l'aide de la table des extraits des vins (table II des prescriptions officielles) et en retranchant la teneur en sucre déterminée pondéralement. En tous cas le nombre ainsi obtenu n'aura qu'une valeur conventionnelle ; il ne permettra des conclusions même approximatives qu'à la condition de tenir compte des modifications que subit le moût dans sa transformation en vin.

Halenke et Mœslinger[1] ont établi une table donnant la teneur en extrait des moûts en se basant sur des dosages directs de la matière sèche de moûts de différentes densités (Dessiccation de petites quantités de moûts dans le vide sur l'acide sulfurique). Cette table donne pour un poids spécifique déterminé une teneur en extrait plus élevée que celle fournie par la table saccharimétrique. Windisch[2] fait remarquer avec raison qu'on peut au moins se demander si ces résultats plus élevés ne sont pas dus à une dessiccation incomplète de l'extrait par la méthode Halenke-Mœslinger ; ce fait semble très vraisemblable d'après les expériences de Rueber[3]. D'ailleurs la table la plus exacte pour un certain moût n'évitera jamais les erreurs dues aux différences dans la composition des moûts et à l'influence inégale qu'exercera sur la densité, la présence de constituants différents en proportions variables.

Les teneurs en extrait et en non-sucre, calculées à l'aide de la table Halenke-Mœslinger, n'auront par conséquent qu'une valeur conventionnelle même dans les conditions les plus favorables.

Il paraît donc plus juste, afin de ne pas avoir deux méthodes différentes pour le calcul du « non-sucre », de s'en tenir aux prescriptions officielles pour l'analyse des vins. Elles ont, en tous cas, le grand avantage de reposer sur une base expérimentale incontestable, ce qui n'est pas jusjusqu'ici le cas pour la table de Halenke-Mœslinger. En tous cas il faudra toujours indiquer la table d'après laquelle on aura calculé la teneur en « non sucre ».

Le dosage de certains constituants du moût est facilité et rendu plus exact si avant l'analyse on élimine le sucre par fermentation[4]. La quantité mesurée de moût, nécessaire pour chaque détermination (50 cm³ ou plus pour les substances minérales, l'acide phosphorique ou les alcalis; 100 cm³ pour l'azote, la chaux ou la magnésie) est introduite dans une fiole

[1] *Zeitschr. f. anal. Chem.*, 34, 272.
[2] *Arb. d. Kaiserl. Gesundheitsamtes*, 13, 77.
[3] *Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen*, 14, 547.
[4] Procédé décrit d'abord par Kulisch pour le dosage de l'azote dans les moûts ; Kulisch, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, 25, 149.

d'ERLENMEYER, que l'on bouche avec un tampon d'ouate. On fait bouillir le moût afin de le stériliser et après refroidissement on ensemence avec une très petite quantité de levure pure ; cet ensemencement se fait à l'aide d'un fil de platine. A la température ordinaire le sucre des moûts ordinaires fermente en 5 à 10 jours, il fermente plus rapidement à la température de 20 à 25°. Le contenu entier de la fiole, y compris la levure, le dépôt de tartre, etc., est utilisé pour l'analyse chimique (on pourra, si l'on veut, dissoudre le tartre dans un peu d'eau bouillante). Pour les dosages d'azote le mieux sera d'effectuer la fermentation directement dans l'appareil de KJELDAHL.

On se procure la levure de vin de culture pure, indispensable aux analyses de vins, dans des laboratoires spéciaux qui s'occupent de la vente de ce produit. Les levures sont conservées dans des solutions de sucre de canne à 15 o/o (50 cm^3 dans des flacons de 100 cm^3, fermés par un tampon d'ouate et un capuchon de verre ; on les stérilise deux fois pendant une heure dans une étuve à vapeur à 100° C. Après refroidissement on ensemence avec la levure pure en observant les précautions habituelles). Avant l'emploi il faudra raviver la levure dans des liquides nutritifs convenables (par exemple dans de l'extrait aqueux de raisins secs obtenu en traitant 100 gr. de raisins secs par 400 cm^3 d'eau bouillante, on filtre et on stérilise dans la vapeur d'eau après avoir bouché le récipient avec un tampon d'ouate).

La précipitation de l'acide tartrique du moût par la méthode de MŒSLINGER[1] doit, d'après ses indications, être effectuée en double ; on dissout le premier précipité, on titre, on acidule à nouveau avec la quantité d'acide chlorhydrique correspondant à l'acide tartrique et on précipite ce dernier une seconde fois. Dans les calculs il faudra doubler la correction due à la solubilité de l'acide tartrique (voir à ce sujet les remarques à propos du « Dosage de l'acide tartrique total »).

Pour la recherche et le dosage du saccharose dans le moût (recherche d'une addition de sucre ou d'eau sucrée), il faut avant tout interrompre, aussi rapidement que possible, l'action d'inversion extrêmement puissante de la levure et de l'invertine, puis l'action des acides. Dans ce but on neutralise aussi exactement que possible 200 cm^3 de moût, puis on le chauffe pendant 15 minutes à 80° C. Le dosage du saccharose doit être effectué immédiatement, il sera préférable d'en effectuer simultanément le dosage pondéral et le dosage polarimétrique.

Au sujet des agents de conservation, il y aura lieu de considérer dans les cas de l'analyse des moûts les antiseptiques généralement employés pour les substances alimentaires et plus spécialement les fluorures et les sulfites (ces derniers notamment à l'état de sulfite de potasse, de sulfite de soude et aussi à l'état de bisulfite de calcium).

[1] *Zeitschr. f. Anal. Chem.*, 34-284.

Vinification

[**Température des cuves.** — Afin d'obtenir une fermentation normale il est nécessaire que le moût reste à une température favorable aux levures et aux ferments.

La température la plus convenable pour le développement et la multiplication varie de + 25 à + 35° C. (KAYSER). En tout cas la température ne doit jamais être inférieure à + 15° C. ni dépasser + 35° C. car au-dessus de + 35° la levure de vin commence à souffrir pour être détruite complètement entre + 50 et + 60° C.



Fig. 239. — Thermomètre coudé pour cuves.

Si la température avait des tendances à dépasser + 35° il faudrait recourir à des moyens de réfrigération tels que l'aération, la ventilation et même aux serpentins réfrigérants installés dans les cuves; inversement dans le cas où la vendange est tardive et où la température serait inférieure à + 15° il faudrait chauffer les celliers et, si besoin était, les moûts eux-mêmes.

On voit donc que dans ces conditions il est indispensable, pour obtenir une fermentation régulière, de suivre avec un thermomètre la température du moût.

On pourra se servir dans ce but d'un thermomètre attaché à un bâton ou logé dans une entaille faite dans un roseau; on peut également fixer des thermomètres coudés à différentes hauteurs (fig. 239); on peut encore se servir de thermomètres très longs atteignant une longueur de un mètre de façon à pouvoir lire la température aux différents endroits de la cuve (fig. 240); enfin on peut encore employer des thermométrographes à index d'acier pour la mesure de la température maxima de la vendange (fig. 241).

Pendant la fermentation, dit MAUMENÉ, la température du moût après avoir monté de plusieurs degrés au-dessus de celle de l'air ambiant, descend ensuite pour revenir à ce qu'elle était primitivement.

L'équilibre de la température exige plusieurs jours pour se produire, suivant la quantité de vin, l'état de sa surface, la surface des cuves, etc. Il faut par suite une observation attentive pour tirer du thermomètre des indications, relativement au moment du décuvage.

Décuvage. — Pendant la fermentation le sucre de raisin disparaît pour donner naissance en majeure partie à de l'alcool, il en résulte naturellement une diminution de la densité du moût qui tend à se rapprocher de celle de l'eau. Le gleuco-œnomètre ou le mustimètre pourront donc indi-

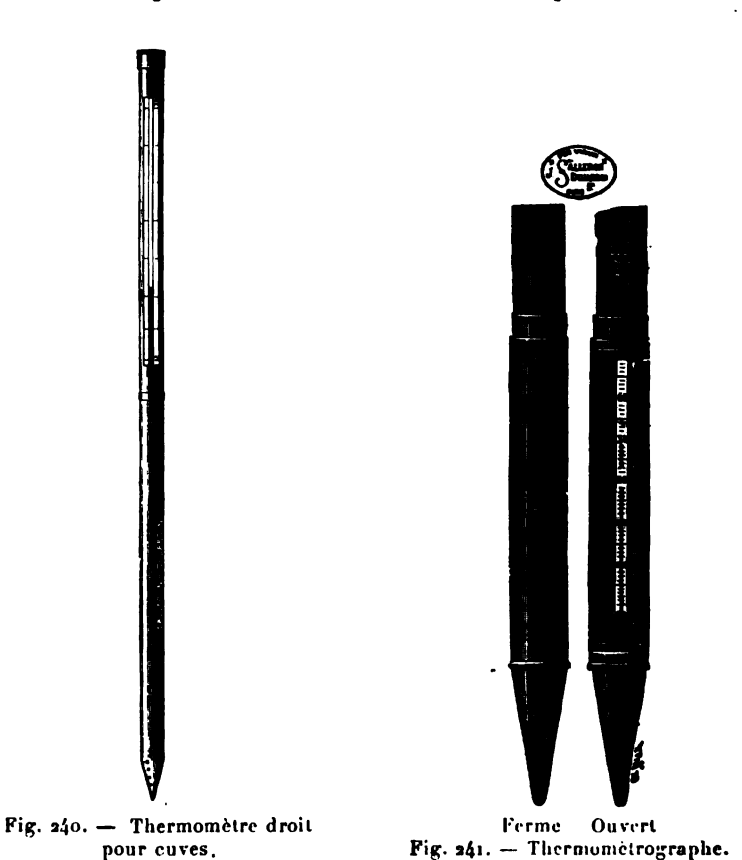


Fig. 240. — Thermomètre droit pour cuves.

Fermé Ouvert
Fig. 241. — Thermométrographe.

quer le moment du décuvage; ils devront à ce moment indiquer dans le moût la densité de l'eau ou mieux encore indiquer que la densité ne diminue plus.

La cessation du dégagement de l'acide carbonique fournit également une indication sur l'opportunité du décuvage. D'autre part BERTHOLON juge que la fermentation est à son terme, en observant le moment où le moût, après avoir acquis tout son gonflement, par la formation de l'acide carbonique accumulé sous le chapeau et dans les cellules des grains, commence à retomber.

Enfin, on peut aussi, pour reconnaître le terme de la formation de l'alcool, constater l'absence du sucre dans le moût en se servant, comme nous l'avons dit précédemment, de la liqueur de FEHLING ou de la méthode suivante indiqué par MAUMENÉ [1]. On trempe dans une solution de bichlorure d'étain (à 33 o/o) un morceau de mérinos blanc : on le fait sécher au bain-marie, sur une bande du même tissu, et on le découpe en bandelettes de 8 à 10 cm. de long sur 2 à 4 de large. Pour juger de l'absence du sucre dans le moût, on met une goutte de ce liquide sur une des bandelettes ainsi préparées et on les chauffe doucement, au-dessus d'un ou deux charbons. La goutte sèche promptement, s'il reste encore du sucre dans le moût elle noircit instantanément. Cette coloration se produit avant que le mérinos commence à jaunir par l'action du feu.

En résumé, lorsque le moût aura acquis une saveur vineuse nettement tranchée, lorsque sa densité sera très voisine de celle de l'eau et lorsque la fermentation, après avoir atteint son maximum, aura cessé à peu près complètement (ce que l'on pourra constater à l'aide des moyens indiqués précédemment), le moment sera venu de s'occuper du décuvage. Le goût du vigneron, son habitude, sa longue pratique du vin qu'il prépare, l'éclaireront sur la saveur qu'il doit atteindre et sur la valeur moyenne de la densité du vin dans ces conditions ; l'ensemble de ces trois circonstances, les observations faites pendant la maturation et de la nature du vin qu'il veut obtenir constituerait pour lui toutes les données nécessaires pour agir avec suffisamment de certitude [2].

Règlement d'administration relatif à la vinification. — Nous croyons utile de reproduire ici le règlement d'administration relatif à la vinification et à l'emploi des produits œnologiques destinés à traiter les vins, tel qu'il a été publié par le *Journal officiel* du 5 septembre 1907.

TITRE I

VINS

Art. 1er. — Aucune boisson ne peut être détenue ou transportée en vue de la vente, mise en vente ou vendue sous le nom de vin que si elle provient exclusivement de la fermentation du raisin frais ou jus de raisin frais.

Art. 2. — Sont considérées comme frauduleuses, les manipulations et pratiques qui ont pour objet de modifier l'état naturel du vin, dans le but soit de tromper l'acheteur sur les qualités substantielles ou l'origine du produit, soit d'en dissimuler l'altération.

En conséquence, rentre dans les cas prévus par l'article 3 de la loi du 1er août 1905 et par l'article 4 de la loi du 29 juin 1907 le fait d'exposer,

[1] *Comptes rendus*, t. XXX, p. 314 et 447.
[2] LADVY, *L'art de faire le vin*, 4e édit., p. 173.

de mettre en vente ou de vendre, sous forme indiquant leur destination ou leur emploi, tous produits, de composition secrète ou non, propres à effectuer les manipulations ou pratiques ci-dessus visées.

Art. 3. — Ne constituent pas des manipulations et pratiques frauduleuses aux termes de la loi du 1er août 1905 les opérations ci-après énumérées qui ont uniquement pour objet la vinification régulière ou la conservation des vins :

1° En ce qui concerne les vins :

Le coupage des vins entre eux ;

La congélation des vins en vue de leur concentration partielle ;

La pasteurisation ;

Les collages au moyen de clarifiants consacrés par l'usage tels que l'albumine pure, le sang frais, la caséine pure, la gélatine pure ou la colle de poisson ;

L'addition du tannin dans la mesure indispensable pour effectuer le collage au moyen des albumines ou de la gélatine ;

La clarification des vins blancs tachés, au moyen du charbon pur ;

Le traitement par l'anhydrique sulfureux pur provenant de la combustion du soufre, et par les bisulfites alcalins cristallisés purs. Les quantités employées seront telles que le vin ne retienne pas plus de 350 milligrammes d'anhydride sulfureux, libre et combiné, par litre. En aucun cas, les bisulfites alcalins ne peuvent être employés à une dose supérieure à 20 grammes par hectolitre.

2° En ce qui concerne les moûts :

Indépendamment de l'emploi du plâtre et du sucre dans les limites fixées par les lois du 11 juillet 1891 et du 28 janvier 1903 ;

Le traitement par l'anhydrique sulfureux et par les bisulfites alcalins dans les conditions fixées ci-dessus pour les vins ;

L'addition de tannin ;

L'addition à la cuve d'acide tartrique cristallisé pur dans les moûts insuffisamment acides. L'emploi simultané de l'acide tartrique et du sucre est interdit ;

L'emploi des levures sélectionnées.

Ce règlement a donné lieu dès sa publication à un grand nombre de demandes de renseignements complémentaires et de réponses de la part du Laboratoire de répression des fraudes, il serait trop long de les énumérer ici [1] et nous devons nous contenter de le publier tel qu'il a paru.]

VIN

Le § 12 de la loi allemande du 20 avril 1892 sur le commerce des vins et boissons analogues, autorise le Bundesrat à établir des règlements d'après lesquels seront effectuées les analyses nécessaires à la mise en

[1] Voir à ce sujet : *Moniteur Vinicole*, *Revue Vinicole*, *Revue de Viticulture*, etc.

vigueur de cette loi. Par un décret du 25 juin 1896 le chancelier de l'Empire a publié en exécution de cette loi les « Prescriptions officielles pour l'analyse chimique des vins » élaborées par la commission impériale d'hygiène, après avoir entendu les personnalités les plus notoires de la chimie œnologique. Un décret du 2 juillet 1901 concerne quelques modifications dans les dosages de l'acide tartrique libre ou combiné aux alcalino-terreux. On en trouvera plus loin le texte.

Lors de sa publication, cette prescription correspondait en général à l'état de l'analyse du vin à cette époque. Mais bien que depuis plusieurs modifications et additions soient devenues nécessaires, cette prescription servira encore actuellement de base à tout travail scientifique sur l'analyse du vin. Le texte des prescriptions officielles est imprimé plus loin entre guillemets.

L'observation des prescriptions officielles allemandes est obligatoire pour toutes les analyses officielles. Pour les analyses particulières on ne peut que recommander leur observation, car au point de vue de la loi les résultats obtenus suivant les méthodes officielles sont seuls valables. Cela a surtout de l'importance pour le dosage des matières dont la détermination repose sur une méthode plus ou moins conventionnelle.

On verra par la suite que, à plusieurs reprises, les méthodes officielles allemandes conduisent directement à des résultats faux. Dans ces cas on s'écartera évidemment des prescriptions officielles mais, par contre, on indiquera exactement la méthode employée en indiquant les raisons de cette dérogation et son influence exacte sur le résultat : il pourra même être utile de donner également les résultats obtenus à l'aide de la méthode officielle allemande.

[La législation sur les fraudes des boissons alcooliques et notamment sur celles des vins a pris en France une grande importance depuis quatre ans : on a publié de nombreux volumes sur ce sujet, nous résumerons ici les documents, les procédés officiels et tout ce qui intéresse plus particulièrement nos lecteurs.]

I. — Prélèvement, Envoi, Conservation et Préparation de l'échantillon. — Objet de l'analyse

Prescriptions officielles allemandes

« 1. On prendra un échantillon d'au moins 1 litre 1/2 de chaque vin devant être soumis à l'analyse chimique. Cette quantité suffit en général pour les dosages à effectuer (v. n° 5). La quantité nécessaire en plus pour l'exécution d'autres dosages dépend de la nature de ceux-ci.

[1] *Zeitschr. f. anal. Chem.*, 34, 284.

« 2. Les bouteilles et bouchons employés devront être absolument propres. On n'emploiera pas de cruches ou de bouteilles opaques dans lesquelles pourraient se trouver des impuretés qui ne seraient pas reconnues.

« 3. Chaque bouteille sera munie d'une fermeture spéciale empêchant toute ouverture illicite, et d'une étiquette collée sur laquelle seront indiquées toutes les observations nécessaires pour établir l'identité de l'échantillon. Il faudra indiquer en outre : la capacité et le degré de remplissage des fûts et les caractères extérieurs du vin ; il faudra noter surtout s'il y a eu formation de moisissure.

« 4. Aussitôt après prélèvement, les échantillons seront expédiés à l'endroit où l'analyse sera effectuée ; si un tel envoi n'est pas possible, on conservera les bouteilles dans un endroit frais à l'abri du soleil. A cause de leur facile altération, les vins nouveaux devront être expédiés sans retard.

« 5. Pour pouvoir estimer un vin, il faudra effectuer sur chaque échantillon des essais et des dosages portant en général sur les propriétés et les composés suivants :

1. Densité ;
2. Alcool ;
3. Extrait ;
4. Matières minérales ;
5. Acide sulfurique dans les vins rouges ;
6. Acides libres (acide total) ;
7. Acides volatils ;
8. Acide fixes ;
9. Glycérine ;
10. Sucre ;
11. Polarisation ;
12 Glucose impur (essai qualitatif) ;
13. Matières colorantes étrangères dans les vins rouges.

« Dans certains cas les essais et dosages devront être étendus aux composés suivants :

14. Acide tartrique total, acide tartrique libre, tartre et acide tartrique combiné aux alcalino-terreux ;
15. Acide sulfurique dans les vins blancs ;
16. Acide sulfureux ;
17. Saccharine ;
18. Acide salicylique (qualitatif) ;
19. Gomme et dextrine (qualitatif) ;
20. Tannin ;
21. Chlorures ;
22. Acide phosphorique ;
23. Acide azotique (qualitatif) ;
24. Baryum ;
25. Strontium ;
26. Cuivre.

« Les résultats de l'analyse devront être indiqués dans l'ordre suivi pour cette énumération. Pour la recherche et le dosage de constituants du vin non indiqués ici, il faudra toujours indiquer le mode opératoire.

« 6. La température normale sera celle de 15° C. ; toutes les mesures de vin indiquées par la suite seront effectuées à cette température et les résultats devront y être rapportés. Les vins troubles seront filtrés avant l'analyse; si leur température est inférieure à 15° C., on les chauffera à 15° C. avec les parties insolubles et on les agitera avant la filtration.

« 7. On exprimera les résultats des dosages en donnant le nombre de grammes de la substance en question trouvés dans 100 cm^3 de vin à 15° C. »

Aujourd'hui encore le meilleur mode de bouchage des bouteilles est le cachet de cire. Comme il est facile d'enlever et de changer des étiquettes simplement collées, il est nécessaire, surtout pour les échantillons mis à la disposition de la justice, de fixer au goulot de la bouteille une deuxième étiquette portant la désignation exacte de l'échantillon. Cette étiquette sera fixée à l'aide d'une ficelle retenue par la cire du bouchon.

Au moment de la prise d'échantillon, il faudra observer que des vins en cours de fabrication peuvent présenter une composition différente suivant la partie du fût où ils sont prélevés. Cela a lieu surtout pour les vins qui ont été sucrés et dont la fermentation n'est pas complètement terminée et pour ceux qui viennent d'être fabriqués par mélange de plusieurs vins de compositions différentes (rassemblement d'une solution concentrée de sucre dans la partie inférieure du tonneau ; fermentation plus active du sucre en contact immédiat avec la levure ; formation de couches dans un mélange de vins ayant une densité différente). Les vins nouveaux fermentés, après un repos prolongé sur la levure, présentent également une teneur en cendres et en extrait plus élevée, immédiatement au-dessus de la couche de levure que dans les parties supérieures du tonneau. S'il s'agit d'obtenir un échantillon moyen du contenu du tonneau, il faudra, avant le prélèvement, en rendre le contenu homogène en pompant ou soutirant le vin.

Les vins nouveaux qui n'ont pas encore été transvasés dans des tonneaux soufrés, présentent en général une forte tendance à brunir au contact de l'air, ce qui rend la dégustation presque impossible; ce phénomène peut influencer également la composition chimique par suite de la précipitation de certaines substances (par oxydation). Il est donc préférable de mettre ces vins dans des bouteilles qui, une fois bien égouttées, ont été légèrement soufrées en les maintenant un moment le goulot en bas au-dessus de fragments de soufre allumés.

L'altération la plus fréquente du vin pendant le transport consiste dans la précipitation du tartre sous forme d'une poudre d'aspect sablonneux ou même d'une croûte (fort refroidissement au-dessous de la température à laquelle le vin était saturé de tartre et accélération de la précipitation dans les vins sursaturés de tartre par suite des trépidations du transport). Ce cas se présentera surtout fréquemment et d'une façon intense avec les vins du

midi qui jusqu'alors avaient été conservés au chaud, et avec les vins nouveaux dont la teneur en tartre ne correspond pas encore au degré de solubilité dû à la teneur en alcool). La constatation de ces précipités devra toujours être consignée parmi les résultats, dans certains cas leur détermination quantitative sera nécessaire (séparation minutieuse du précipité par décantation du vin, lavage du flacon et du précipité sur le filtre avec de petites quantités d'alcool faible, à 30 o/o pour la première fois et 50 o/o ensuite ; on pèse ensuite le tartre soluble dans l'eau chaude et évapore à sec dans une capsule de platine ; on vérifie sa pureté par titrage). Les instructions officielles prescrivent de chauffer le vin à 15° avant de le filtrer ; on n'obtiendra le résultat désiré, c'est-à-dire la redissolution du tartre, qu'en maintenant longtemps cette température et en agitant fréquemment, car le tartre ne se redissout que très lentement.

De même que le transport, l'analyse doit, elle aussi, être effectuée sans retard et sans interruption. Les vins nouveaux s'altèrent en général très rapidement dans la bouteille quel qu'en soit le mode de conservation (précipitation de tartre, fermentation du sucre restant, et surtout décomposition des acides et des autres substances extractives avec formation d'acide carbonique et parfois d'acides volatils ; le produit contracte un goût de levure et de moisi, ce qui en rend naturellement la dégustation impossible). Le meilleur moyen de conserver ces vins, du moins autant qu'il est possible de le faire, en empêchant les altérations dues à l'action des microorganismes, est jusqu'à présent la pasteurisation (chauffage des bouteilles incomplètement remplies à 75° pendant une heure ; les bouteilles, bien bouchées avec de longs bouchons ficelés, sont maintenues couchées). Dans ces conditions, la composition chimique ne varie pas d'une façon appréciable, mais en tous cas les essais relatifs au goût, à l'odeur, à la couleur et à la limpidité devront être effectués avant cette opération. En vue de conserver le restant des échantillons pour un contrôle ultérieur des résultats, on aura toujours recours à la pasteurisation.

Le dosage de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux devra naturellement être effectué avant filtration, sur des échantillons prélevés dès l'ouverture des bouteilles. A propos de la filtration et de la conservation du vin pendant l'analyse, il faut se rappeler que de grandes surfaces de liquide peuvent au contact de l'air perdre par évaporation de notables quantités d'alcool.

La teneur en acide carbonique des vins (abstraction faite des vins mousseux) est souvent considérable surtout dans le cas des vins nouveaux et de ceux qui dans la bouteille ont été exposés à une action énergique de microorganismes. Des vins très piquants contiennent jusqu'à 0 gr. 25 d'acide carbonique par 100 cm³. Il résulte de ce phénomène que certaines déterminations, par exemple celle de la densité, peuvent en être considérablement influencées. Cette teneur en acide carbonique peut en tous cas être fort gênante pour les mesures par suite de la formation de bulles. Les prescriptions officielles ne contiennent aucune indication sur

l'élimination de l'acide carbonique ; or il s'en dégage des quantités notables lors de l'analyse surtout pendant les filtrations et les transvasements. Afin d'amener le vin à un état stable pendant toute la durée de l'analyse il convient donc d'éliminer l'acide carbonique (à des traces près) avant l'exécution des dosages ; on y parviendra en agitant énergiquement et à plusieurs reprises le vin dans un flacon à moitié rempli.

Les indications contenues dans les prescriptions officielles sur l'étendue à donner à l'analyse, en vue de l'appréciation des vins au point de vue légal, n'expriment que le principe fondamental suivant : au point de vue de son mode de fabrication on ne doit apprécier un vin qu'en se basant sur une analyse fournissant des données à peu près complètes sur ses constituants essentiels. Dans ce but le dosage de l'acide tartrique total, de l'alcalinité des cendres et de l'acide lactique, sera souvent aussi important que les déterminations énumérées en première ligne. Dans certains cas on pourra déjà répondre à une question posée à l'aide d'un petit nombre de déterminations. Cependant un examen complet pourra être utile et même indispensable, quand il s'agira par exemple d'identifier des échantillons ayant donné des résultats différents ou d'expliquer la cause de ces différences.

Prescriptions officielles françaises

Prélèvement des échantillons.

« Article premier. — Chaque prélèvement comporte toujours la prise de quatre échantillons.

« Ces quatre échantillons doivent être identiques.

« Art. 2. — Les échantillons prélevés doivent remplir les conditions suivantes :

A. — Liquides vendus en litres, demi-litres, bouteilles, demi-bouteilles, flacons, cruchons, portant des cachets, marques et étiquettes d'origine.

« 1. *Vins, vinaigres, cidres, poirés.* — Un litre ou une bouteille par échantillon.

. . . .

B. — Liquides contenus dans des fûts, réservoirs, bidons, estagnons, intacts ou en vidange.

« Les quatre échantillons devront provenir d'un même récipient. Si celui-ci n'est pas encore entamé, s'il est intact, on devra relever minutieusement toutes les marques, cachets ou inscriptions dont le récipient est revêtu pour les mentionner au procès-verbal, avant de procéder au prélèvement, lequel se fera, soit en piquant le fût avec un foret ou une vrille, soit par tout autre moyen approprié.

« On tirera dans un vase quelconque, sec et propre (baquet, terrine, broc, etc.), une quantité de liquide suffisante pour constituer les quatre échantillons, puis on répartira ce liquide entre les quatre bouteilles de prélèvement.

« Si l'on ne dispose pas d'un vase sec et propre, et qu'on soit dans l'obligation de remplir les quatre bouteilles de prélèvement en tirant directement au fût, par exemple, on devra s'y prendre à deux reprises, c'est-à-dire qu'on commencera par remplir les quatre bouteilles à moitié seulement, puis on les reprendra, dans le même ordre, pour achever de les remplir.

« On indiquera soigneusement au procès-verbal la nature du récipient d'où l'on aura tiré le liquide prélevé, sa contenance approximative et, s'il était en vidange, la quantité de liquide qu'il contenait encore au moment du prélèvement.

« Dans le cas où le liquide a été mis en bouteilles prêtes à la vente, par le détaillant, on débouchera un nombre suffisant de bouteilles dont on mélangera le contenu dans un vase sec et propre, on remplira avec ce liquide les quatre bouteilles de prélèvement.

« Les précautions spéciales à chaque cas, ainsi que les quantités à prélever pour chaque échantillon, sont indiquées ci-après :

« Les bouteilles de prélèvement devront toujours être propres et sèches, complètement remplies et bouchées avec des bouchons de liège neufs.

« *Vins.* — Bouteilles d'un litre ou de 800 cm³ au moins, autant que possible en verre blanc, entièrement propres, sèches, sans aucune odeur.

« Elles seront, si elles ont déjà servi, lavées à l'eau de cristaux à 5 o/o, rincées à l'eau froide, puis complètement égouttées. Si elles doivent servir aussitôt après le lavage, elles subiront un second rinçage avec un centilitre de vin prélevé.

« Sur wagon-réservoir la prise du volume nécessaire se fera par le robinet de tirage après avoir laissé écouler et rejeter le premier centilitre.

« Sur fût, la prise se fera à l'aide d'un trou de fausset fait au foret sur l'un des fonds, à 10 centimètres environ des bords ; le trou sera garni d'un ajutage métallique d'écoulement et celui-ci assuré par un trou de fausset fait à la partie supérieure du fût.

« On devra avoir soin que les bouteilles ne soient pas plus froides que le vin au moment de l'embouteillage ».

Les méthodes officielles françaises d'analyses des vins publiées par le *Journal officiel*, comportent des prescriptions pour les essais suivants :

1. Dégustation ;
2. Examen microscopique ;
3. Dosage de l'alcool ;
4. — extrait sec par le procédé à 100° ;
5. — — dans le vide ;
6. — du sucre réducteur ;
7. Essai polarimétrique ;

8. Recherche de la saccharine et de la dextrine;
9. Dosage de l'acidité totale, fixe et volatile, libre et combinée;
10. Dosage de l'acide tartrique total;
11. — de la potasse;
12. — des cendres;
13. — du sulfate de potasse;
14. — des chlorures;
15. — de l'acide citrique;
16. Recherches des matières colorantes étrangères;
17. — antiseptiques;
18. — des acides minéraux libres;
19. Dosage de l'acide sulfureux].

II. — Détermination de la nature des vins

Dégustation, essai microscopique

1. **Dégustation.** — La loi vinicole allemande et les modes opératoires concernant les dosages prescrivent que les vins sucrés doivent être étudiés au point de vue de leur nature et que, par suite, l'analyse comportera des essais sur leur aspect, leur goût et leur odeur. Cette prescription s'applique, en général, à tous les vins. Sans contester toute l'importance d'une analyse chimique exacte et de l'estimation scientifique des vins basée sur l'analyse, il faut reconnaître que la nature du vin dépend en grande partie de substances qui échappent jusqu'ici complètement à l'analyse chimique et dont le caractère chimique est en partie encore inconnu. Il s'agit là surtout des substances gustatives et aromatiques qui donnent au vin son goût et son bouquet et qui, par conséquent, déterminent d'une façon souvent prépondérante la valeur et le caractère propre des vins. La détermination de ces substances et son application à l'estimation des vins n'est actuellement possible que par la dégustation, c'est-à-dire par un essai utilisant le sens du goût et de l'odorat.

Comme toutes les déterminations de ce genre, l'essai de dégustation nécessite une éducation appropriée des sens. Il ne pourra, par suite, avoir de valeur que s'il est effectué par des personnes ayant acquis une grande expérience par une pratique continuelle. Et plus on pourra en même temps rassembler des données sur l'origine et la composition chimique du vin, plus l'essai sera précieux. Pour diminuer autant que possible le caractère subjectif de l'essai, il sera bon de le répéter à plusieurs reprises et dans des conditions différentes afin d'éviter l'influence d'une prédisposition variable. En outre, il faudra effectuer des essais comparatifs avec des vins de provenances connues et même, le cas échéant, avec des vins frelatés. Autant que possible le dégustateur ne doit pas connaître la question dont il s'agit et quel est au juste le vin à essayer. On pourra même

en opérant ainsi, contrôler les résultats obtenus en intervertissant les vins à l'insu de l'opérateur. Il est essentiel que les vins à comparer soient à la même température; cette dernière variera un peu suivant la nature du vin, mais dans tous les cas les vins ne devront pas être trop froids. La meilleure température de dégustation est de 13 à 15° C. pour les vins blancs et de 15 à 17° pour les vins rouges, mais là encore la température dépend des habitudes de chacun. Afin de reconnaître certains caractères, il est parfois utile de déguster le vin à des températures plus élevées que celles qui sont indiquées.

Employée d'une façon prudente et scientifique, la dégustation rend les plus grands services pour l'expertise des vins. Elle est même indispensable pour résoudre certains problèmes et souvent ceux qui ont la plus grande importance au point de vue agricole.

Pour chaque essai de dégustation on déterminera d'abord le caractère général du vin, puis on examinera spécialement les points suivants : Force, déterminée par la teneur en alcool; saveur alcoolique trop forte ne s'harmonisant pas avec le caractère général. — Acidité, présence d'acides volatils, d'éthers (vins piqués) ; constater si un vin est tourné. — Corps, bouquet, arôme. — Verdeur, due au tanin, goût de marc. — Présence d'acide carbonique : vins nouveaux, piquants, mousseux. — Douceur, qui ne sera pas toujours attribuée à une addition de sucre ou de saccharine; de petites quantités de sucre, atteignant jusqu'à 0 gr. 4 suivant le caractère du vin, ne donneront pas toujours une sensation de douceur mais feront seulement paraître le vin plus mœlleux.— Odeur et goût de soufre, provenant de l'acide sulfureux. — Odeur d'acide sulfhydrique. — Odeur de fût souvent accompagnée d'une forte teneur en acide sulfurique. — Constater un goût putride, une grande fadeur, une très forte teneur en acides volatils et acide lactique formés aux dépens de l'acide tartrique et de l'acide malique qui disparaissent complètement.

Lors de l'essai de dégustation on notera aussi : l'intensité et la tonalité de la couleur (surtout une coloration brune ou noirâtre pour les vins blancs; un ton brun-rouge ou jaune-rouge pour les vins rouges). Beaucoup de vins, surtout les vins nouveaux et les vins malades, présentent une consistance huileuse et même visqueuse, cet état est fréquemment accompagné de la présence d'une quantité énorme de bactéries. Les altérations éprouvées par le vin au contact de l'air peuvent aussi être importantes (les vins brunissent, noircissent, ils se troublent ou se couvrent de moisissures). Il faudra noter l'intensité et la nature de ces troubles; cette dernière ne pourra être déterminée que par l'analyse microscopique [1].

[1] A ce sujet les ouvrages suivants contiennent des renseignements précieux :

R. Meissner, *Untersuchung und Reinzüchtung der hæufigsten im Most vorkommenden Pilze*, Stuttgart, 1901, Eugen Ulmer.

Paul Lindner, *Mikroskopischen Betriebskontrolle in den Gærungsgewerben*, Berlin, Paul Parey.

Paul Lindner, *Atlas der mikroskopischen Grundlagen der Gærungsgewerbe*, Berlin, Paul Parey.

Prescriptions officielles françaises.

« [La dégustation doit être faite sur le vin aussitôt après le débouchage de la bouteille : elle donne des indications utiles sur la nature du vin et celle des altérations qu'il a pu subir ».

Cette décision a été suivie d'un arrêté (du 19 novembre 1907) faisant valoir toute l'importance que présente la dégustation des échantillons de vins prélevés par des spécialistes désignés sous le nom d' « experts du service de la répression des fraudes » et choisis parmi les négociants possédant souvent une habileté, acquise par une longue et très spéciale expérience, et à laquelle ne peuvent prétendre les directeurs des laboratoires.

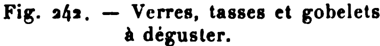



Fig. 242. — Verres, tasses et gobelets à déguster.

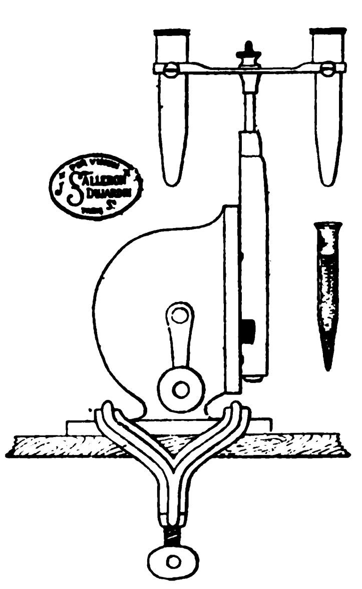


Fig. 243. — Centrifugeuse.

Nous nous bornerons à compléter ce qui a été dit plus haut sur la dégustation en donnant quelques indications sur les tasses et les verres à dégustation généralement employés (fig. 242). On se sert de verres à dégustation et de tasses très variées comme forme et comme métal (tasse en étain de l'octroi de Paris, tasses en argent). Chaque région vinicole a son modèle de tasse et son modèle de verre, aussi en existe-t-il un grand nombre. On examine généralement les vins blancs ou les vins rouges très colorés dans des verres coniques. Les vins mousseux sont dégustés dans des coupes et dans ces derniers temps fréquemment dans des gobelets].

2. **Examen microscopique.** — A côté du vin lui-même, l'examen microscopique concernera surtout le dépôt formé dans la bouteille ; s'il est nécessaire il s'adressera aux deux et à l'aide d'une centrifugeuse

(fig. 243) on rassemblera les matières en suspension contenues dans une petite quantité de vin. Il faudra surtout faire attention à la présence de flocons plus ou moins volumineux, formés par le rassemblement d'un grand nombre d'organismes, par exemple de moisissures (fleurs du vin dans le tonneau ou dans la bouteille). Au sujet de la présence des différents organismes dans le vin, il faut se rappeler que tous les vins non pasteurisés contiennent différentes sortes de microorganismes en quantités plus ou moins grandes, par exemple il en existe toujours dans les dépôts formés dans les fûts et dans les bouteilles. Comme il est établi que les vins sains, qui se conservent très bien, peuvent contenir des microorganismes et même des germes pathogènes, on ne pourra pas conclure à un défaut quelconque du vin examiné ni à une influence notable des microorganismes sur les propriétés du vin, si on constate dans ce dernier la présence de microorganismes. L'examen microscopique ne devra pas, par suite, être limité à la recherche des microbes, il devra également établir des données sur leur nombre et sur leur action afin qu'on puisse dans chaque cas particulier juger de l'influence qu'ils ont pu exercer.

Les cristaux que l'on trouve dans le vin sont généralement du tartre ou du tartrate de chaux. Comme la prédominance de ce dernier indiquera toujours des particularités dans la préparation du vin (neutralisation au moyen de carbonate de chaux ; fabrication de vins fortement mouillés ou falsifiés, par exemple piquettes préparées avec de l'eau ayant une teneur en chaux élevée), il peut être important de distinguer les cristaux d'une façon précise, le plus simple est d'effectuer dans ce but des réactions microchimiques. Les cristaux de tartre traités sous l'objectif du microscope par une solution concentrée de chlorure de platine additionnée d'un peu d'alcool donnent des cristaux jaunes d'or facilement reconnaissables de chloroplatinate de potassium. Le tartrate de chaux donnent avec une solution d'acide sulfurique à 10 o/o contenant 20 o/o d'alcool des aiguilles de gypse qui se disposeront généralement en rayons autour d'un noyau.

[A propos de l'examen microscopique il sera utile de consulter les ouvrages suivants :

Pasteur, *Etudes sur le vin*, 1875;

Duclaux, *Microbiologie*, tomes III et IV ;

Roos, *Industrie vinicole méridionale* ;

Semichon, *Traité des maladies des vins*.

« *Prescriptions officielles françaises*. — Après avoir noté l'aspect du vin, sa couleur, son état, sa limpidité, l'aspect du dépôt s'il y en a un, on examine au microscope le vin et le dépôt obtenu par centrifugation ou après douze heures de repos. On note, en particulier, la présence des levures, des bactéries de l'acescence, de la tourne, etc., etc.].

III. — Exécution de l'analyse du vin

1. Détermination du poids spécifique

Méthode officielle allemande.

« Le poids spécifique du vin est déterminé au moyen du picnomètre.

« Comme picnomètre on emploiera un petit flacon bouché à l'émeri ou muni d'un goulot pouvant se fermer avec un bouchon de liège. La capacité sera voisine de 50 cm³, le col du flacon aura environ 6 cm. de long, avec un diamètre intérieur de 6 mm. au maximum et portera un trait gravé sensiblement au milieu de sa longueur (fig. 244). Le picnomètre

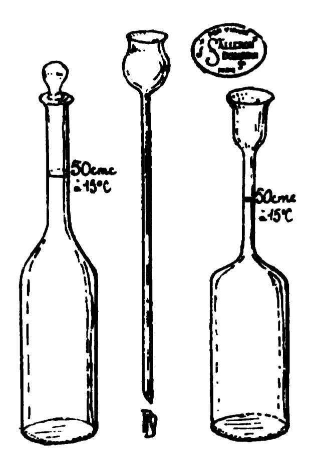


Fig. 244. — Picnomètres.

sera pesé vide, sec et propre, après avoir séjourné 1/4 d'heure à 1/2 heure dans la cage de la balance On le remplira ensuite d'eau distillée de façon à dépasser un peu le trait, puis on le placera dans un bain d'eau à 15° C. Au bout d'une demi-heure on le reprendra en ayant soin de ne le saisir que par la partie supérieure vide du col et on affleurera le niveau de l'eau au trait. Pour cela on se servira de tortillons ou de bandes de papier à filtrer qui absorberont l'eau située au-dessus du trait.

« La surface de l'eau forme dans le col du picnomètre une surface courbe dont la convexité est tournée vers le bas. Le meilleur affleurement consiste à amener le liquide dans un état tel qu'en lumière transmise le bord noir du ménisque soit tangent au trait du picnomètre. Après avoir nettoyé l'intérieur du col du picnomètre avec des tortillons de papier à filtre, on le bouche, on le sèche extérieurement, on le place une demi-heure dans la cage de la balance, et on le pèse. On détermine trois fois la quantité

d'eau contenue dans le picnomètre et on prendra la moyenne des trois déterminations.

« Après avoir vidé et séché le picnomètre ou l'avoir rincé à plusieurs reprises avec le vin à essayer, on le remplit de vin et on opère exactement comme pour la détermination de la quantité d'eau contenue dans l'appareil ; il faut surtout veiller à ce que l'affleurement se fasse dans les deux cas de la même manière.

« Le calcul du poids spécifique est obtenu au moyen de la formule suivante :

a) Poids du picnomètre vide ;

b) Poids du picnomètre rempli d'eau jusqu'au trait ;

c) Poids du picnomère rempli de vin jusqu'au trait.

« Le poids spécifique S du vin à 15° C. rapporté à l'eau à la même température est :

$$S = \frac{c - a}{b - a}$$

« Le dénominateur de cette fraction (poids de l'eau contenue dans le picnomètre) est le même pour toutes les déterminations effectuées avec le même appareil ; lorsque le picnomètre est en usage depuis longtemps, il faudra déterminer à nouveau son poids vide et son poids plein d'eau, car ces deux poids peuvent varier sensiblement avec le temps.

« *Remarque.* — Le calcul est très simplifié si l'on emploie un picnomètre qui, rempli jusqu'au trait, contient exactement 50 gr. d'eau. On calibre le picnomètre de la façon suivante. On pèse le picnomètre vide, propre et sec, on pèse dedans 50 gr. d'eau exactement et on place alors l'appareil dans un bain d'eau à 15° C. pendant une heure. Au bout de ce temps on grave sur le col de l'appareil un trait de jauge au niveau du liquide. Le calibrage du picnomètre doit toujours être effectué par le chimiste lui-même. Dans le cas d'un appareil contenant exactement 50 gr. d'eau, la formule donnant le poids spécifique devient :

$$S = 0{,}02\,(c - a)$$ »

Il faut donner la préférence au picomètre de Barth, car il est plus facile à remplir et il permet de distiller directement l'alcool dans le picnomètre. L'affleurement peut être effectué avantageusement avec des tubes de verre étirés de façon à être capillaires et qui sont même légèrement fondus, de façon que l'eau ne monte que lentement. Pour sécher le col on se sert de petits rouleaux de papier à filtrer dur, ne donnant pas de filaments et coupés à angle aigu. L'exactitude de la détermination dépend du soin mis à affleurer les liquides et de l'observation exacte de la température. Pendant les mois d'été surtout, il est nécessaire d'employer des récipients contenant une grande quantité d'eau, afin que celle-ci conserve plus longtemps sa température. Quand on se trouve dans des conditions où la température varie facilement, on fera un un affleurement en double ; pour cela on introduira de nouveau le picnomètre affleuré dans de l'eau à + 15° et on vérifiera au bout d'un certain

temps si le niveau est toujours exactement au trait. En opérant avec soin, les déterminations exécutées au moyen du picnomètre offrent une très grande précision. Deux pesées de la fiole remplie d'eau ne doivent différer que de quelques milligrammes. Comme la pesée effectuée par le chimiste est beaucoup plus exacte que le jaugeage, on ne trouve que peu de ballons qui remplissent la condition d'avoir une contenance de 50 cm³ exactement. Mais on peut employer le calcul simple du poids spécifique en multipliant par 2, avec tous les appareils ayant approximativement une capacité de 50 cm³ ; pour cela on opère comme suit :

Si le picnomètre contient moins de 50 cm³, on diminuera le poids du picnomètre vide de la quantité d'eau manquant pour faire les 50 gr. Si le picnomètre contient plus de 50 cm³, on augmentera le poids du picnomètre vide de la quantité qu'il contient en plus de 50 gr. Si on retranche cette tare corrigée du poids du picnomètre rempli, la différence divisée par 100 et multipliée par deux donnera le poids spécifique.

Exemple :

Poids du picnomètre vide	15,4578
Capacité du picnomètre	50,0150
Erreur de capacité.	+ 0,015
Tare corrigée . 15,4578 + 0,015 =	15,4728

ou :

Poids du picnomètre vide	16,7746
Capacité du picnomètre.	49,9877
Erreur de capacité	— 0,0123
Tare corrigée . 16,7646 — 0,0121 =	16,7623

Si dans le premier picnomètre on détermine le poids spécifique d'un liquide de densité 0,9678, on trouve :

Poids du picnomètre plein	63,8673
Tare corrigée	15,4728
Différence. . . .	48,3945

$$\text{Poids spécifique } \frac{48{,}3945 \times 2}{100} = 0{,}96789$$

Au lieu de : 0,9679

Les différences qui résultent de ce mode de calcul sont tout à fait insignifiantes, même pour les poids spécifiques les plus élevés et les plus faibles que l'on puisse rencontrer dans l'analyse du vin, à condition que l'erreur de jaugeage du picnomètre ne dépasse pas 0 cm³ 15 pour 50 cm³ (l'erreur est au maximum de 3 unités de la cinquième décimale, mais en général elle ne dépasse pas une unité de cet ordre). Pour les déterminations successives de la densité du vin, du distillat et de la solution des matières extractives, on emploiera toujours le même picnomètre pour un même vin lorsque le picnomètre ne contient pas exactement 50 cm³.

[La détermination de la densité peut également être faite au moyen d'un densimètre, comme le mustimètre, l'extracto-œnomètre Dujardin

(page 611). On peut également employer l'œnobaromètre de E. Houdart (voir page 611) sachant que le degré 1 de cet instrument correspond à la densité 0,987 et que chaque degré en plus indique une augmentation de densité de 0,001.

La densité des vins rouges de France se rapproche beaucoup de celle de l'eau ; les vins blancs sont un peu plus légers. Fauré a trouvé pour les vins de la Gironde la densité de 0,984 pour les vins rouges et celle de 0,996 pour les vins blancs, et Filhol, opérant sur les vins de la Haute-Garonne a obtenu comme densité maxima 0,998 et comme densité minima 0,991. Les vins de liqueur ont une densité un peu plus grande que celle de l'eau, à cause du sucre qu'ils renferment.

Les déductions tirées des analyses recommandées pour la recherche du vinage des vins par les lois des 25 juillet 1894, 19 avril et 3 juin 1898 disaient : « A titre de renseignement on pourra se servir des indications fournies par la densité ; l'expérience a en effet démontré que, dans la grande majorité des cas, la densité des vins est voisine de celle de l'eau et jamais inférieure à 0,985. Lors donc qu'un vin aura une densité inférieure à 0,985, on pourra être certain qu'il a été viné. »]

2. Dosage de l'alcool

Méthode officielle allemande.

« Le vin contenu dans le picnomètre et ayant servi à la détermination du poids spécifique, sera transvasé dans un ballon à distiller de 150 à 200 cm³ de capacité et le picnomètre sera rincé trois fois avec un peu d'eau qu'on ajoutera au liquide principal. Afin d'éviter la formation de mousse on ajoute un peu de tannin dans le ballon, on le relie ensuite par des bouchons de caoutchouc et un tube à boule avec un réfrigérant de Liebig ; le liquide distillé sera recueilli dans le picnomètre qui a servi à mesurer le vin. On distille alors jusqu'à ce qu'il ait passé environ 35 cm³ de liquide, on remplit le picnomètre presque jusqu'au trait avec de l'eau, on mélange jusqu'à ce que l'on n'aperçoive plus de couches de densités différentes, on place une demi-heure dans un bain d'eau à 15° C. et au moyen d'un tube capillaire on remplit avec précaution avec de l'eau à + 15° C. jusqu'à ce que le bord inférieur du ménisque soit tangent au trait de jauge. On sèche alors la partie vide du col du picnomètre avec une baguette de papier à filtrer, on pèse et on calcule le poids spécifique du distillat comme il a été indiqué au n° 1. La quantité d'alcool en grammes pour 100 cm³ de vin correspondant à ce poids spécifique sera trouvée dans la deuxième colonne de la table III (p. 587). »

L'addition de tannin n'a lieu qu'exceptionnellement pour des vins nouveaux très mousseux, mais même dans ce cas on pourra s'en dispenser en chauffant au début avec précaution. On l'évitera surtout quand on devra effectuer d'autres déterminations sur le résidu de la distilllation comme,

par exemple, la détermination du poids spécifique du vin désalcoolisé. Le résultat du dosage dépend beaucoup de la rapidité avec laquelle la distillation est conduite, du système de réfrigérant et de l'intensité de la réfrigération. L'auteur a obtenu les meilleurs résultats avec un réfrigérant de LIEBIG, assez large et assez long, modérément incliné. Les réfrigérants à tubes refroidisseurs verticaux, étroits et courts, comme, par exemple, l'appareil de LANDMANN [1], combiné pour six dosages simultanés et décrit dans différents ouvrages traitant de l'analyse des vins, ne fournissent pas des résultats exacts surtout lorsque la teneur en alcool est élevée. Tandis qu'un réfrigérant de LIEBIG n'a donné, avec un mélange alcoolique contenant 7 gr. 68 d'alcool dans 100 cm³, qu'une perte d'alcool de 0 gr. 18 après cinq distillations bien conduites, soit en moyenne une perte de 0 gr. 036 par opération et pour 100 cm³, le réfrigérant de LANDMANN a donné une perte de 1 gr. 31, soit 0 gr. 26 par opération dans les mêmes conditions. En employant un mélange alcoolique contenant 20 gr. d'alcool dans 100 cm³, la perte moyenne avec le LIEBIG s'est élevée à 0 gr. 08, tandis qu'elle a atteint 0 gr. 46 par distillation avec le réfrigérant LANDMANN.

Pour obtenir un écoulement régulier du distillat on courbe vers le bas la partie inférieure du tube et on en use l'extrémité en biseau. Le picnomètre est placé obliquement sous le tube de façon que la pointe de ce dernier en touche la paroi ; on obtient ainsi un écoulement tranquille même lorsque le col du picnomètre est très étroit.

En outre, il faut observer les différentes précautions suivantes : on distillera lentement en évitant une ébullition produisant des soubresauts ; le distillat sera soigneusement mélangé avec l'eau destinée à compléter le volume, pour cela, on imprimera au ballon un mouvement de rotation rapide et alternatif et on l'inclinera après chaque addition d'eau. Il est indispensable d'effectuer un bon affleurement à la température de 15°. De petites différences de température produisent déjà des erreurs de poids très appréciables surtout pour les vins très alcooliques. Pour l'affleurement on se servira de petits tubes capillaires qui même lorsqu'ils sont complètement ouverts à l'extrémité supérieure n'aspirent l'eau que très lentement. Il est essentiel de bien dessécher toute la partie vide du col du picnomètre ; dans cette opération il faudra bien veiller à ne pas approcher le tortillon de papier à filtre trop près de la surface du liquide car par un contact même très rapide le papier enlève des quantités notables de liquide.

Le dosage de l'alcool, d'après les prescriptions impériales, peut entraîner des erreurs considérables lorsque le vin contient des quantités notables d'acides volatils. La méthode ne tient pas compte de ces derniers, en partant manifestement de l'hypothèse que les quantités d'acides volatils entraînées dans le distillat, n'influent que d'une façon négligeable sur le poids spécifique de ce dernier ; c'est d'ailleurs là un fait soutenu par

[1] *Zeitschr. f. anal. Chem.*, 22, p. 394.

C. WINDISCH, dans son ouvrage : *Untersuchung und Beurteilung des Weines*. Mais cette supposition est absolument fausse. La distillation de l'alcool peut entraîner dans le distillat environ la moitié des acides volatils du vin, elle peut même en entraîner plus dans le cas de vins fortement piqués. Lorsque la teneur du vin en acides volatils n'est que de o gr. 1 l'erreur n'est guère sensible en raison des autres erreurs commises dans la détermination, mais pour o gr. 15 d'acides volatils la teneur en alcool réelle sera diminuée d'au moins o gr. o5 ; pour o gr. 2 d'environ o gr. 15 et pour o gr. 3 d'environ o gr. 3. Naturellement l'importance de l'erreur dépend de la façon dont la distillation est conduite. Les derniers chiffres que l'on vient de donner peuvent être considérés comme l'erreur maximum pouvant être commise, pour les teneurs indiquées en acides volatils. Cette cause d'erreur considérable peut être évitée en neutralisant complètement le vin avant de le distiller; pour cela on ajoute au vin mesuré contenu dans le ballon, une quantité de lessive alcaline normale, calculée d'après les résultats de la détermination de l'acidité (pour une teneur en acide de x gr. dans 100 cm³ de vin il faut pour saturer 5o cm³ de vin $\frac{x.20}{3}$ cm³ de lessive alcaline normale).

Pour tous les essais qui ont pour but la détermination exacte du titre alcoolique, surtout pour les travaux scientifiques, on devrait toujours employer cette dernière méthode en indiquant toutefois cette dérogation à la méthode officielle. S'il est nécessaire d'obtenir des nombres comparables avec ceux fournis par la méthode officielle, il faudra effectuer, en outre, le dosage d'après cette dernière.

Pour contrôler le dosage de l'alcool et celui de l'extrait, il peut être désirable de déterminer directement le poids spécifique du vin désalcoolisé, au lieu de le calculer indirectement par la méthode décrite à propos du dosage de l'extrait Dans ce but on transvase le résidu dans le picnomètre en redissolvant s'il y a lieu dans un peu d'eau chaude le tartre déposé dans le ballon. Tout en agitant continuellement avec précaution on remplit le picnomètre d'eau presque jusqu'au trait et finalement on affleure exactement à 5o cm³ à une température de 15°. Il faut éviter d'agiter fortement pour ne pas former de bulles, cependant si une légère mousse avait pris naissance on la ferait tomber à l'aide de vapeur d'éther. Soit S le poids spécifique du vin, S_1 celui du distillat alcoolique, S_2 celui du vin désalcoolisé, on a les relations suivantes :

$$S = S_2 - (1 - S_1) = (S_2 - 1) + S_1 \qquad (1)$$
$$S_1 = S - (S_2 - 1) = (S + 1) - S_2 \qquad (2)$$
$$S_2 = S + (1 - S_1) = (S + 1) - S_1 \qquad (3)$$

A l'aide de la relation (1) on peut contrôler le poids spécifique du vin grâce à ceux du distillat alcoolique et du vin désalcoolisé. L'égalité (2) permet le contrôle du dosage de l'alcool d'après le poids spécifique du vin et celui du vin désalcoolisé. Enfin la relation (3) servira dans un prochain paragraphe au calcul de la teneur en extrait et servira dans chaque ana-

TABLE III

Dosage de l'alcool.

(suivant les prescriptions officielles allemandes en supprimant les données en volumes pour cent)

On obtiendra les résultats en volumes pour cent en multipliant les résultats donnés par la table suivante par le facteur 1,26.

Poids spécifique du distillat.	Grammes d'alcool dans 100 cm³	Poids spécifique du distillat.	Grammes d'alcool dans 100 cm³	Poids spécifique du distillat.	Grammes d'alcool dans 100 cm³	Poids spécifique du distillat.	Grammes d'alcool dans 100 cm³
0,9999	0,05	4	2,49	0,9909	5,14	4	8,07
8	0,11	3	2,55	8	5,20	3	8,14
7	0,16	2	2,60	7	5,26	2	8,21
6	0,21	1	2,66	6	5,32	1	8,28
5	0,26	0	2,72	5	5,38	0	8,35
4	0,32			4	5 45		
3	0,37	0,9949	2,77	3	5,51	0,9859	8,42
2	0,42	8	2,82	2	5,57	8	8,49
1	0,47	7	2,88	1	5,64	7	8,56
0	0,53	6	2,94	0	5,70	6	8,63
		5	3,00			5	8,70
0,9989	0,58	4	3,06	0,9899	5,76	4	8,77
8	0,64	3	3,12	8	5,83	3	8.84
7	0,69	2	3,17	7	5,89	2	8,91
6	0,74	1	3,23	6	5,95	1	8,98
5	0,80	0	3,29	5	6,02	0	9,06
4	0,85			4	6,08		
3	0,90	0,9939	3,35	3	6,14	0,9849	9,13
2	0,96	8	3,40	2	6,21	8	9,20
1	1,01	7	3.46	1	6,27	7	9.27
0	1,06	6	3,52	0	6,34	6	9,34
		5	3,58			5	9,42
0,9979	1,12	4	3,64	0,9889	6,40	4	9,49
8	1,17	3	3,69	8	6,47	3	9,56
7	1,22	2	3,75	7	6,53	2	9,63
6	1,28	1	3,81	6	6,59	1	9,70
5	1,33	0	3,87	5	6,66	0	9,78
4	1,39			4	6,73		
3	1,44	0,9929	3,93	3	6,79	0,9839	9,85
2	1,50	8	3,99	2	6,86	8	9.92
1	1,55	7	4,05	1	6,93	7	9,99
0	1,60	6	4,11	0	6,99	6	10,07
		5	4,17			5	10,14
0,9969	1,66	4	4,23	0,9879	7,06	4	10,22
8	1,71	3	4,29	8	7,12	3	10,29
7	1,77	2	4,35	7	7,19	2	10.36
6	1,82	1	4,41	6	7,26	1	10,44
5	1,88	0	4,47	5	7.33	0	10,52
4	1,93			4	7,39		
3	1,99	0,9919	4,53	3	7,46	0,9829	10,59
2	2,04	8	4,59	2	7,53	8	10,66
1	2,10	7	4,65	1	7,60	7	10,74
0	2,16	6	4,71	0	7,66	6	10,81
		5	4,77			5	10,89
0,9959	2,21	4	4,83	0,9869	7 73	4	10.96
8	2,27	3	4,89	8	7,80	3	11,04
7	2,32	2	4,95	7	7,87	2	11,12
6	2,38	1	5,01	6	7,94	1	11,19
5	2,43	0	5,08	5	8,00	0	11,27

TABLE III (*Suite*)

Poids spé-cifique du distillat.	Grammes d'alcool dans 100 cm³	Poids spé-cifique du distillat.	Grammes d'alcool dans 100 cm³	Poids spé-cifique du distillat.	Grammes d'alcool dans 100 cm³	Poids spé-cifique du distillat.	Grammes d'alcool dans 100 cm³
0,9819	11,34	0,9769	15,27	0,9719	19,22	0,9669	22,89
8	11,42	8	15,35	8	19,30	8	22,96
7	11,49	7	15,43	7	19,37	7	23,03
6	11,57	6	15,51	6	19,45	6	23,10
5	11,65	5	15,59	5	19,53	5	23,17
4	11,72	4	15,67	4	19,60	4	23,24
3	11,80	3	15,75	3	19,68	3	23,31
2	11,88	2	15,83	2	19,76	2	23,38
1	11,96	1	15,91	1	19,83	1	23,45
0	12,03	0	15,99	0	19,91	0	23,52
0,9809	12,11	0,9759	16,07	0,9709	19,98	0,9659	23,59
8	12,19	8	16,15	8	20,06	8	23,65
7	12,27	7	16,23	7	20,13	7	23,72
6	12,34	6	16,31	6	20,21	6	23,79
5	12,42	5	16,39	5	20,28	5	23,86
4	12,50	4	16,47	4	20,36	4	23,93
3	12,58	3	16,55	3	20,43	3	23,99
2	12,65	2	16,63	2	20,51	2	24,06
1	12,73	1	16,71	1	20,58	1	24,13
0	12,81	0	16,79	0	20,66	0	24,19
0,9799	12,89	0,9749	16,87	0,9699	20,73	0,9649	24,26
8	12,97	8	16,95	8	20,81	8	24,33
7	13,05	7	17,03	7	20,88	7	24,39
6	13,13	6	17,11	6	20,96	6	24,46
5	13,20	5	17,19	5	21,03	5	24,53
4	13,28	4	17,27	4	21,10	4	24,59
3	13,36	3	17,35	3	21,18	3	24,66
2	13,44	2	17,42	2	21,25	2	24,73
1	13,52	1	17,50	1	21,32	1	24,79
0	13,60	0	17,58	0	21,40	0	24,85
0,9789	13,68	0,9739	17,66	0,9689	21,47	0,9639	24,92
8	13,76	8	17,74	8	21,54	8	24,99
7	13,84	7	17,82	7	21,61	7	25,05
6	13,92	6	17,90	6	21,69	6	25,12
5	14,00	5	17,98	5	21,76	5	25,18
4	14,08	4	18,05	4	21,83	4	25,25
3	14,15	3	18,13	3	21,90	3	25,31
2	14,23	2	18,21	2	21,97	2	25,37
1	14,31	1	18,29	1	22,05	1	25,44
0	14,39	0	18,37	0	22,12	0	25,50
0,9779	14,47	0,9729	18,45	0,9679	22,19	0,9629	25,56
8	14,55	8	18,52	8	22,26	8	25,63
7	14,63	7	18,60	7	22,33	7	25,69
6	14,71	6	18,68	6	22,40	6	25,76
5	14,79	5	18,76	5	22,47	5	25,82
4	14,87	4	18,84	4	22,54	4	25,88
3	14,95	3	18,91	3	22,61	3	25,95
2	15,03	2	18,99	2	22,68	2	26,01
1	15,11	1	19,07	1	22,75	1	26,07
0	15,19	0	19,14	0	22,82	0	26,13

lyse à contrôler le dosage direct de l'extrait. Pour les vins normaux les trois formules sont exactes dans certaines limites et constituent une sorte de contrôle pratique des trois poids spécifiques (Au sujet des différences entre les résultats du dosage direct de l'extrait et du calcul de ce dernier, voir n° 3 : « Dosage de l'extrait »). Dans le cas des vins piqués, on constatera, par contre, des perturbations dues à la volatilité de l'acide acétique. Le calcul de l'extrait au moyen du poids spécifique du vin et du poids spécifique du distillat sera dans ce cas inexact et beaucoup plus inexact que le calcul de l'extrait au moyen du poids spécifique du vin désalcoolisé. Il n'est donc pas permis de dire dans tous les cas, comme on le fait fréquemment, que la première méthode est la plus exacte et doit être préférée.

Les vins rouges de coupage, qui d'après le paragraphe 180 du tarif douanier sont importés en Allemagne sous le contrôle officiel, au tarif réduit de 15 marks par 100 kgr. doivent contenir au minimum 9,5 et au maximum 20 parties d'alcool (en poids) pour 100 parties de vin en poids. Il est curieux de constater, qu'après avoir abandonné les degrés volumétriques utilisés jusqu'alors en douane, on n'ait pas adopté l'expression du titre alcoolique en grammes d'alcool pour 100 cm³ de vin qui est aujourd'hui utilisé d'une façon générale en Allemagne pour le commerce des vins. Après l'analyse des vins de coupage le chimiste devra donc transformer les titres alcooliques fournis par la table I en tenant compte du poids spécifique du vin. Il faudra, en outre, ajouter à la quantité d'alcool trouvé celle qui pourrait être formée par la fermentation totale du sucre excédant 0 gr. 25 (Ordonnance douanière concernant les vins de coupage et prescriptions pour l'analyse douanière des vins de coupage [1]). Voir aussi : *Zweiter Nachtrag zu der Anleitung für die Zollabfertigung*, 1906, Berlin, librairie de R. v. Deckers ; voir également plus loin à propos du dosage de l'extrait. On transforme les teneurs en alcool, données en grammes d'alcool dans 100 cm³, en teneurs en alcool exprimées en centimètres cubes d'alcool dans 100 cm³, en multipliant les premières par le facteur 1,26.

Méthode officielle française.

[« Dans une fiole jaugée, on mesure 200 cm³ de vin à une température aussi voisine que possible de 15°. On verse le vin dans le ballon d'un appareil distillatoire relié à un réfrigérant. On neutralise par addition d'une petite quantité de soude si c'est nécessaire ; on ajoute un peu de pierre ponce, puis on distille. La réfrigération doit être suffisante pour que le liquide condensé s'écoule à une température aussi voisine que possible de 15°.

« A l'extrémité du tube du réfrigérant, on adapte, au moyen d'un tube de caoutchouc, un tube de verre qui plonge au centre d'un ballon jaugé de 200 cm³ destiné à recueillir le distillat. On arrête la distillation quand

[1] *Zentralblatt für das Deutsche Reich*, 1906, p. 452.

quand on a recueilli les deux tiers environ du contenu du ballon. On amène le ballon et son contenu à une température aussi voisine que possible de 15°, on complète le volume à 200 cm³ et, après agitation, on prend la température et le degré alcoolique avec un alcoomètre soigneusement vérifié ; on fait la correction. »

Alambic Salleron. — Le dosage de l'alcool par distillation est ordinairement effectué à l'aide de l'alambic imaginé par J. Salleron (fig. 245). La figure représente un nouveau modèle, modifié par Dujardin, de cet appareil dont la disposition primitive est bien connue. Il se compose des objets suivants : 1° une lampe à alcool B ; 2° une chaudière G ; 3° un serpentin contenu dans le réfrigérant D supporté par trois

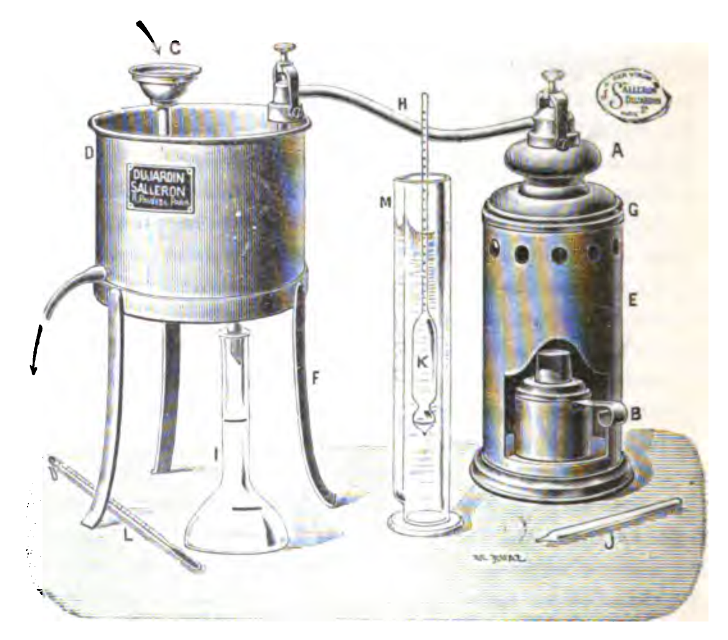


Fig. 245. — Alambic Dujardin-Salleron, type 1903.

pieds ; 4° une carafe jaugée et une éprouvette ; 5° un thermomètre et un alcoomètre contrôlés.

Le mode d'emploi de cet alambic est le suivant :

La chaudière ayant été préalablement lavée à l'eau propre, rincer l'éprouvette avec le liquide à essayer, ou, ce qui est préférable, la carafe à col étroit de l'alambic, et la remplir jusqu'au trait de jauge, en se servant de la pipette pour y affleurer très exactement le niveau du liquide, dont il est utile de noter la température.

Verser le contenu dans la chaudière *sans en perdre une seule goutte*, en utilisant si possible l'entonnoir de l'alambic. Si l'on opère sur un liquide de très faible degré alcoolique (bière, cidre, vinasse), on en verse deux carafes dans la chaudière, sinon une seule suffit (vins ordinaires,

sucrés, etc.). Rincer finalement avec environ un doigt d'eau propre, qu'on ajoute également dans la chaudière. Dans le cas où l'on a affaire à un vin très acide, ajouter dans la chaudière quelques pastilles de potasse caustique ou une pincée de magnésie, jusqu'à ce qu'un papier de tournesol rouge, touché avec un agitateur en verre trempé dans le liquide devienne bleu. Afin d'éviter la projection de mousse qui peut se produire dans le serpentin, on conseille d'ajouter dans la chaudière, avant de la fermer, 2 ou 3 gouttes d'huile ordinaire ou mieux quelques morceaux de ponce granulée. Obturer avec le raccord, en le serrant à l'aide des vis sur le goulot de la chaudière, et sur l'orifice du réfrigérant, munis de rondelles de caoutchouc en bon état, et établir un courant continu d'eau froide.

Chauffer modérément pour commencer ; distiller le plus possible de liquide pour se rapprocher du trait de jauge, qui *ne doit jamais être dépassé*, sans quoi il faudrait recommencer l'essai, de même que si le liquide recueilli était coloré par suite de projection dans le serpentin.

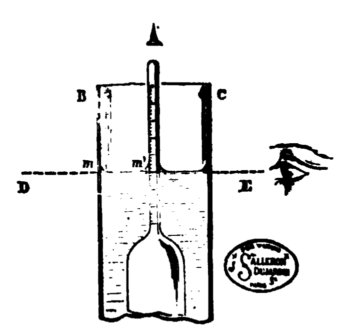


Fig. 246. — Lecture de l'aréomètre.

Compléter très exactement le volume avec la pipette jusqu'au trait de jauge. Cette opération doit être faite, à la rigueur, à la même température que celle qu'avait le liquide en le mesurant avant de le distiller.

Boucher la carafe avec la paume de la main et la retourner à plusieurs reprises pour bien mélanger son contenu, le verser dans une éprouvette *bien propre et bien sèche à l'intérieur* et posée bien verticalement. Il n'y a aucun inconvénient, lorsque le contenu de la carafe a été bien mélangé, à ce qu'on emploie tout ou seulement une partie du liquide alcoolique. Laisser les bulles d'air disparaître et la température du liquide et de l'éprouvette s'équilibrer. Prendre l'alcoomètre bien nettoyé, par le cylindre, avec les doigts propres, et en passer la tige avec précaution, entre deux doigts serrant une bande de papier buvard mouillée de lessive de soude caustique. L'alcoomètre étant tenu par son extrémité supérieure, l'immerger dans l'éprouvette *en le soutenant* jusqu'à ce qu'il flotte seul, et, par petites saccades, le soulever et l'abaisser à plusieurs reprises sur la longueur d'un ou deux degrés de graduation en dessus et en dessous de son point d'affleurement, pour bien en mouiller la tige à l'endroit

TABLE IV

Correction des indications de l'alcoomètre.

Température. — Degrés du Thermomètre.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	
0	1.3	2.4	3.4	4.4	5.4	6.5	7.5	8.6	9.7	10.9	12.2	13.4	14.7	16.1	17.5	19	20.4	21.7	23	24.3	25.7	27.1	28.5	29.9	31.1	0
1	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	13.4	14.7	16	17.3	18.7	20.1	21.4	22.7	24	25.4	26.8	28.1	29.4	30.6	1
2	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	13.4	14.7	16	17.2	18.6	19.9	21.2	22.4	23.7	25	26.4	27.6	28.9	30.2	2
3	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	13.3	14.6	15.9	17.1	18.3	19.7	20.9	22.1	23.4	24.7	26	27.3	28.6	29.8	3
4	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	13.3	14.5	15.8	16.9	18.1	19.4	20.7	21.9	23.1	24.4	25.7	26.9	28.1	29.3	4
5	1.4	2.5	3.5	4.5	5.5	6.6	7.7	8.7	9.8	10.9	12.1	13.2	14.4	15.7	16.8	18	19.2	20.5	21.6	22.8	24.1	25.3	26.5	27.7	28.9	5
6	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	13.1	14.3	15.6	16.7	17.8	19	20.3	21.4	22.5	23.7	25	26.1	27.3	28.5	6
7	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	13.0	14.2	15.4	16.6	17.7	18.8	20	21	22.1	23.4	24.7	25.8	27	28.1	7
8	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	13.0	14.1	15.3	16.4	17.5	18.6	19.7	20.7	21.8	23	24.2	25.4	26.6	27.7	8
9	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	12.9	14	15.1	16.2	17.3	18.4	19.5	20.5	21.6	22.7	23.9	25	26.2	27.3	9
10	1.4	2.4	3.4	4.5	5.5	6.5	7.5	8.5	9.5	10.6	11.7	12.7	13.8	14.9	16.0	17.0	18.1	19.2	20.2	21.3	22.4	23.5	24.6	25.8	26.9	10
11	1.3	2.4	3.4	4.4	5.4	6.4	7.4	8.4	9.4	10.5	11.6	12.6	13.6	14.7	15.8	16.8	17.9	19.0	20.0	21.0	22.1	23.2	24.3	25.4	26.5	11
12	1.2	2.3	3.3	4.3	5,3	6.3	7.3	8.3	9.3	10.4	11.5	12.5	13.5	14.6	15.6	16.6	17.6	18.7	19.7	20.7	21.8	22.9	24.0	25.1	26.1	12
13	1.2	2.2	3 2	4.2	5.2	6.2	7.2	8.2	9.2	10.3	11.4	12.4	13.4	14.4	15.4	16.4	17.4	18.5	19.5	20.5	21.5	22.6	23.7	24.7	25.7	13
14	1.1	2.1	3.1	4.1	5.1	6 1	7.1	8.1	9.1	10.2	11.2	12.2	13.2	14.2	15.2	16.2	17.2	18.2	19.2	20.2	21.2	22.3	23.3	24.3	25.3	14
15	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	15
16	0.9	1.9	2.9	3.9	4.9	5.9	6.9	7.9	8.9	9.9	10.9	11.9	12.9	13.9	14.9	15.9	16.9	17.8	18.7	19.7	20.7	21.7	22.7	23.7	24.7	16
17	0.8	1.8	2.8	3.8	4.8	5.8	6.8	7.8	8.8	9.8	10.8	11.7	12.7	13.7	14.7	15.6	16.6	17.5	18.4	19.4	20.4	21.4	22.4	23.4	24.4	17
18	0.7	1.7	2.7	3.7	4.7	5.7	6.7	7.7	8.7	9.7	10.7	11.6	12.5	13.5	14.5	15.4	16.3	17.3	18.2	19.1	20.1	21.1	22.0	23.0	24.0	18
19	0.6	1.6	2.6	3.6	4.5	5.5	6.5	7.5	8.5	9.5	10.5	11.4	12.4	13.3	14.3	15.2	16.1	17.0	17.9	18.8	19.8	20 8	21.7	22.7	23.6	19
20	0.5	1.5	2.4	3.4	4.4	5.4	6.4	7.3	8.3	9.3	10.3	11.2	12.2	13.1	14.0	14.9	15.8	16.7	17.6	18.5	19.5	20.5	21.4	22.4	23.3	20
21	0.4	1.4	2.3	3.3	4.3	5.2	6.2	7.1	8.1	9.1	10.1	11.0	11.9	12.8	13.7	14.6	15.5	16.4	17.3	18 2	19.1	20.1	21.1	22.1	22.9	21
22	0.3	1.3	2.2	3.2	4.1	5.1	6.1	7.0	7.9	8.9	9.9	10.8	11.7	12.6	13.5	14.4	15.3	16.2	17.0	17.9	18.8	19.8	20.7	21.6	22.5	22
23	0.1	1.1	2.1	3.1	4.0	4.9	5.9	6.8	7.8	8.7	9.7	10.6	11.5	12.4	13.3	14.1	15.0	15.9	16.7	17.6	18.5	19.4	20.3	21.3	22.2	23
24	0.0	1.0	1.9	2.9	3.8	4.8	5.8	6.7	7.6	8.5	9.5	10.4	11.3	12.2	13.1	13.9	14.8	15.7	16.5	17.4	18.2	19.1	20.0	21.0	21.8	24
25	0.0	0.8	1.7	2.7	3.6	4.6	5.5	6.5	7.4	8.3	9.3	10.2	11.1	12.0	12.8	13.6	14.5	15.4	16.2	17.1	17.9	18.8	19.7	20.6	21.5	25
26	0.0	0.7	1.6	2.6	3.5	4.4	5.4	6.3	7.2	8.1	9.0	9.9	10.8	11.7	12.6	13.4	14 2	15.1	15.9	16.7	17.6	18.5	19.4	20.3	21.2	26
27	0.0	0.5	1.5	2.4	3.3	4.3	5.2	6.1	7.0	7.9	8.8	9.7	10.6	11.5	12.3	13.1	13 9	14.8	15.6	16.4	17.3	18.2	19.1	20.0	20.8	27
28	0.0	0.3	1.3	2.2	3 1	4.1	5.0	5.9	6.8	7.7	8.6	9.5	10.3	11.2	12.0	12.8	13.6	14.4	15.2	16.0	16.9	17.9	18.8	19.6	20.5	28
29	0.0	0.1	1.1	2.0	2.9	3.9	4.8	5.7	6 6	7.5	8.4	9.2	10.1	11.0	11.7	12.5	13.3	14.1	14.9	15.7	16.6	17.5	18.4	19.3	20.2	29
30	0.0	0.0	0.9	1.9	2.8	3.7	4.6	5.5	6.4	7.3	8.1	9	9.8	10.7	11.5	12.3	13.0	13.8	14.6	15.4	16.3	17.2	18.1	19.0	19.8	30

Température. — Degrés du Thermomètre.

Température. — Degrés du Thermomètre.

TABLE IV (*Suite*)

Correction des indications de l'alcoomètre.

	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	
0	32.3	33.4	34.5	35.6	36.6	37.6	38.6	39.6	40.6	41.5	42.5	43.5	44.4	45.4	46.4	47.4	48 4	49.3	50.3	51.3	52.3	53.2	54.1	55.1	56.1	0
1	31.8	32.9	34	35.1	36.1	37.1	38.1	39.1	40.1	41.2	42.2	43.1	44.1	45	46	47	48	48.9	49.9	50.8	51.8	52.8	53.7	54.7	55.7	1
2	31.4	32.5	33.5	34.6	35.6	36.7	37.7	38.7	39.7	40.7	41.7	42.7	43.7	44.6	45.5	46.5	47.5	48.5	49.5	50.4	51.4	52.3	53.3	54.3	55.3	2
3	31	32.1	33.1	34.1	35.2	36.2	37.3	38.3	39.3	40.3	41.3	42.3	43.2	44.2	45.2	46.2	47.1	48.1	49	50	51	52	52.9	53.9	54.8	3
4	30.6	31.6	32.7	33.7	34.7	35.7	36.7	37.7	38.8	39.8	40.8	41.8	42.8	43.8	44.8	45.8	46.7	47.7	48.7	49.6	50.6	51.5	52.5	53.5	54.5	4
5	30.1	31.2	32.3	33.3	34.3	35.3	36.3	37.3	38.3	39.3	40.3	41.4	42.4	43.4	44.3	45.3	46.2	47.2	48.2	49.2	50.2	51.1	52.1	53.1	54	5
6	29.7	30.8	31.8	32.8	33.8	34.9	35.9	36.9	37.9	38.9	39.9	40.9	41.9	42.9	43.9	44.9	45.8	46.8	47.8	48.8	49.8	50.8	51.7	52.7	53.7	6
7	29.3	30.3	31.3	32.3	33.3	34.3	35.4	36.4	37.4	38.4	39.4	40.4	41.4	42.4	43.4	44.4	45.4	46.4	47.4	48 4	49.4	50.4	51.3	52.3	53.2	7
8	28.9	29.9	30.9	31.9	32.9	33.9	34.9	35.9	36.9	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	47.9	48.9	49.9	50.9	51.9	52.9	8
9	28.5	29.5	30.5	31.5	32.5	33.5	34.5	35.5	36.5	37.5	38.6	39.6	40.6	41.6	42.6	43.6	44.6	45.6	46.6	47.5	48.5	49.5	50.5	51.5	52.5	9
10	28.0	29.1	30.1	31.1	32.1	33.1	34.1	35.1	36.1	37.1	38.1	39.1	40.1	41.1	42.1	43.1	44.1	45.1	46.1	47.1	48.1	49.1	50.1	51.1	52	10
11	27.7	28.7	29.7	30.7	31.7	32.7	33.7	34.7	35.7	36.7	37.7	38.7	39.7	40.7	41.7	42.7	43 7	44.7	45.7	46.7	47.7	48.7	49.7	50.7	51.7	11
12	27.2	28.2	29.2	30.2	31.2	32.2	33.2	34.3	35.3	36.3	37.3	38.3	39.3	40.3	41.3	42.3	43.3	44.3	45.3	46.3	47.3	48.3	49.3	50.3	51.2	12
13	26.8	27.8	28.8	29.8	30.8	31.8	32.8	33.8	34.8	35.8	36.8	37.8	38.8	39.8	40.9	41.9	42.9	43.9	44.9	45.9	46.9	47.9	48.9	49.9	50.9	13
14	26.4	27.4	28.4	29.4	30.4	31.4	32.4	33.4	34.4	35.4	36.4	37.4	38.4	39.4	40.4	41.4	42.4	43.4	44.4	45.4	46.4	47.4	48.4	49.4	50.4	14
15	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	15
16	25.7	26.6	27.6	28.6	29.6	30.6	31.6	32.5	33.5	34.5	35.5	36.5	37.5	38.5	39.5	40.6	41.6	42.6	43.6	44.6	45.6	46.6	47.6	48.6	49.6	16
17	25.4	26.3	27.3	28.2	29.2	30.2	31.2	32.1	33.1	34.1	35.1	36.1	37.1	38.1	39.1	40.1	41.1	42.1	43.1	44.1	45.2	46.2	47.2	48.2	49.2	17
18	25.0	25.9	26.9	27.8	28.8	29.8	30.8	31.7	32.6	33.6	34.6	35.6	36.6	37.6	38.6	39.7	40.7	41.7	42.7	43.7	44.8	45.8	46.8	47.8	48.8	18
19	24.6	25.5	26.4	27.3	28.3	29.3	30.3	31.2	32.2	33.2	34.2	35.2	36.2	37.2	38.2	39.3	40.3	41.3	42.4	43.4	44.4	45.4	46.4	47.4	48.4	19
20	24.3	25.2	26.1	27.0	27.9	28.9	29.9	30.8	31.8	32.8	33.8	34.8	35.8	36.8	37.8	38.9	39.9	40.9	42	43	44	45	46	47	48	20
21	23.9	24.8	25.6	26.6	27.5	28.5	29.5	30.4	31.4	32.4	33.4	34.4	35.4	36.4	37.4	38.4	39.4	40.4	41.5	42.5	43.5	44.6	45.6	46.6	47.6	21
22	23.5	24.3	25.2	26.2	27.1	28.1	29.1	30	31	32	33	34	35	36	36.9	38	39	40	41.1	42.1	43.1	44.1	45.1	46.1	47.1	22
23	23.1	24.0	24.9	25.8	26.7	27.7	28.7	29.6	30.6	31.6	32.6	33.5	34.5	35.5	36.5	37.6	38.6	39.6	40.6	41.6	42.6	43.6	44.6	45.7	46.7	23
24	22.7	23.6	24.5	25.4	26.3	27.3	28.3	29.2	30.2	31.1	32.1	33.1	34.1	35.1	36.1	37.2	38.2	39.2	40.2	41.2	42.2	43.3	44.3	45.3	46.3	24
25	22.4	23.2	24.2	25.1	26.0	26.9	27.9	28.8	29.7	30.7	31.7	32.7	33.7	34.7	35.7	36.7	37.7	38.7	39.8	40.8	41.9	42.9	43.9	44.9	46	25
26	22.1	22.9	23.8	24.7	25.6	26.5	27.5	28.4	29.3	30.3	31.3	32.3	33.3	34.3	35.3	36.3	37.3	38.3	39.4	40.4	41.5	42.5	43.5	44.5	45.5	26
27	21.7	22.6	23.5	24.3	25.2	26.1	27.1	27.9	28.9	29.9	30.9	31.9	32.9	33.9	34.8	35.9	36.9	37.9	39	40	41.1	42.1	43.1	44.1	45.1	27
28	21.4	22.2	23.1	23.9	24.8	25.7	26.6	27.5	28.5	29.5	30.5	31.5	32.5	33.5	34.4	35.4	36.5	37.5	38.6	39.6	40.6	41.6	42.6	43.7	44.7	28
29	21.0	21.8	22.7	23.6	24.4	25.2	26.2	27.1	28.1	29.1	30.1	31.1	32.1	33.1	34	35	36	37.1	38.1	39.1	40.2	41.2	42.2	43.3	44.3	29
30	20.7	21.5	22.4	23.2	24.0	24.9	25.8	26.7	27.7	28.7	29.7	30.7	31.6	32.6	33.6	34.6	35.6	36.6	37.7	38.7	39.8	40.8	41.8	42.8	43 8	30

Température. — Degrés du Thermomètre.

où le ménisque doit se former, et, en même temps, pour équilibrer aussi la température du liquide autour de l'instrument; l'abandonner à lui-même en l'empêchant de toucher les parois de l'éprouvette, et, lorsqu'il est bien immobilisé, lire le degré *en dessous du ménisque*, suivant la ligne D E (fig. 246).

Faire deux lectures pour éviter toute erreur et en prendre note. Plonger le thermomètre immédiatement après, et en lire le degré lorsque la colonne de mercure est bien fixe. Il est préférable de ne pas plonger le thermomètre en même temps que l'alcoomètre dans l'éprouvette, à moins qu'elle ne soit d'un très grand diamètre ; les ménisques qui se forment contre les parois de l'éprouvette, autour de la tige de l'alcoomètre et autour du thermomètre, se contrarient mutuellement et peuvent, par leur action, influencer les indications de l'alcoomètre. Il vaudrait

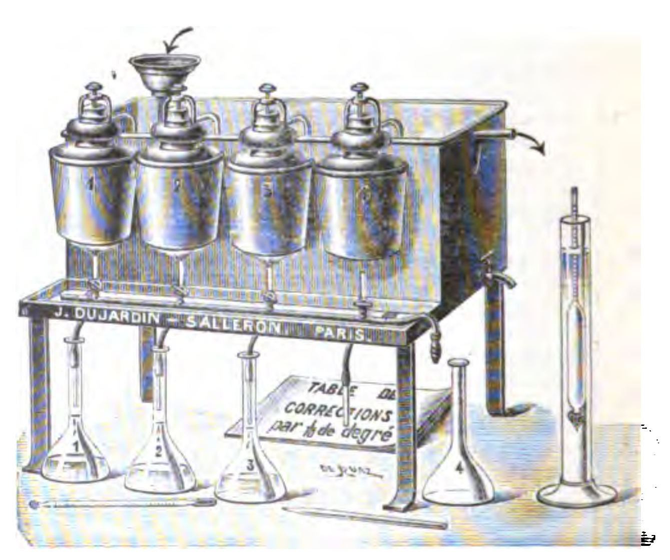


Fig. 247. — Batterie d'alambics Dujardin.

mieux, à la rigueur, prendre la température avant et après la lecture de l'alcoomètre et ensuite la moyenne des deux lectures.

Faire la correction sur la table et *diviser par deux* le degré obtenu, si l'on a versé deux carafes de liquide dans la chaudière, pour n'en recueillir qu'une seule.

Lorsqu'on a à essayer des liquides très alcooliques (vins capiteux, eaux-de-vie, liqueurs, etc.), on ne verse dans la chaudière que 100 cm³ de liquide mesurés dans une fiole jaugée et on rince avec deux fioles d'eau qu'on verse également dans la chaudière. On distille 200 cm³ et on multiplie par 2 les résultats obtenus.

Pour les laboratoires qui ont de nombreux dosages d'alcool par distillation à effectuer, il existe des batteries d'alambics permettant d'effectuer quatre opérations à la fois. La figure 247 représente un de ces appareils ;

son mode d'emploi est identique à celui de l'appareil simple que nous avons décrit.

A côté de la méthode de dosage de l'alcool par distillation (méthode officielle), on a proposé un certain nombre d'appareils permettant un dosage approché, mais rapide et basé sur l'observation du point d'ébullition (ébullioscopes de TABARIÉ [1], de MALLIGAND et VIDAL, ébulliomètre de SALLERON), de la dilatation (dilatomètre de SILBERMANN [2]), de la tension de vapeur (vaporimètre de GEISSLER [3]), de la capillarité (liquomètre de MUSCULUS, VALSON et GARCERIE) et de la tension superficielle (pipette compte goutte de DUCLAUX et SALLERON) des liquides alcooliques.

Les seuls appareils employés dans les transactions commerciales sont l'ébullioscope de MALLIGAND et l'ébulliomètre de SALLERON.

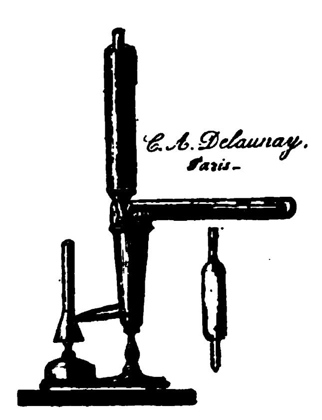


Fig. 248. — Ebullioscope Malligand et Vidal.

Nous donnons ci-dessous la description et le mode d'emploi de ces deux appareils :

Ebullioscope de MALLIGAND *et* VIDAL [4]. — Il repose sur le principe que les mélanges d'alcool et d'eau entrent en ébullition à une température plus basse que l'eau pure. Cet appareil se compose d'une bouillotte (fig. 248) destinée à recevoir le vin à essayer et chauffée au moyen d'un thermo-siphon ; celui-ci consiste en un anneau métallique creux, qui reçoit la chaleur de la lampe à alcool, placée sous la cheminée, et dans lequel circule le vin. Un thermomètre, coudé horizontalement, plonge dans la bouillotte ; la portion horizontale indique les degrés alcooliques compris entre zéro et 25 degrés. Ces degrés sont inscrits sur une règle parallèle à la tige, et qui est appliquée à glissement contre la règle principale servant de support au thermomètre. Cette disposition est due à ce que, le zéro alcoométrique correspondant au degré d'ébullition

[1] Voir R. WAGNER et L. GAUTIER, *Nouveau Traité de chimie industrielle.*
[2] Voir BOLLEY, *Manuel d'Essais*, 2e édition française, p. 851.
[3] *Id.*, p. 852.
[4] *Comptes rendus*, t. XXX, p. 1114.

de l'eau, il faut, chaque fois que le baromètre varie, ramener à ce point le zéro alcoométrique. Le curseur sert pour aider à accorder le point d'ébullition de l'eau ou des liquides alcooliques avec les degrés marqués sur la réglette ; l'appareil possède un réfrigérant composé de deux tubes concentriques, dont l'intérieur traverse le couvercle et vient s'ouvrir en bec de flûte à la partie supérieure ; dans l'intervalle compris entre les deux tubes, on verse de l'eau pour produire la condensation des vapeurs dégagées par le vin contenu dans la bouillotte, où elles retombent à l'état liquide ; à l'aide de cette disposition, la teneur en alcool de la bière essayée reste la même pendant le temps nécessaire pour l'observation du point d'ébullition.

Voici maintenant comment on se sert de l'appareil : on verse dans la bouillotte de l'eau ordinaire jusqu'au niveau marqué intérieurement par un trait ; on met le couvercle en place avec le thermomètre et le réfrigérant, rempli d'eau froide et on allume la lampe. L'eau entre en ébullition au bout de dix minutes. On amène alors le curseur au droit du point où s'est arrêté le mercure en vérifiant si ce point reste stable. On fait alors glisser la réglette de manière à faire correspondre la ligne marquée zéro avec le point d'ébullition et on la fixe solidement à l'aide de l'écrou. On démonte ensuite l'appareil, on vide la bouillotte, on la rince avec le vin à essayer et ensuite on la remplit de ce liquide jusqu'au niveau, puis on procède comme précédemment, sans toucher à la réglette. Lorsque l'ébullition a lieu, on ramène le curseur au point où le mercure s'est arrêté dans le thermomètre ; on lit le chiffre correspondant au curseur et on a ainsi la richesse alcoolique centésimale du vin soumis à l'essai. L'opération dure de 25 à 30 minutes et n'exige que 100 cm^3 de liquide.

Lorsqu'on veut essayer des vins très colorés ou faiblement liquoreux, il faut les couper d'eau par moitié et doubler le résultat. Pour les vins de liqueur, il faut couper par quart et quadrupler le résultat.

Ebulliomètre de Sallerón *perfectionné par* Dujardin. — Cet appareil repose sur le même principe que le précédent, mais il élimine les erreurs provenant de la présence des substances qui se trouvent en dissolution dans le liquide alcoolique. Salleron [1] a en effet démontré que la principale cause d'erreur de ce procédé est la présence des matières solides dissoutes dans le mélange; il a prouvé, par un grand nombre d'expériences, que les corps dissous dans le vin peuvent fausser les résultats de plus de 1 o/o et toujours en forçant le degré alcoolique réel du liquide soumis à l'essai. C'est pour cela que Salleron a imaginé un ébulliomètre qui élimine l'action des sels dissous dans les vins sur leur température d'ébullition et qui, par suite, donne des résultats beaucoup plus précis que les ébullioscopes de Tabarié et de Malligand et Vidal dont les indications sont toujours trop fortes (et ce d'autant plus que le vin est plus riche en alcool et matières extractives), parce que dans ces appareils on ne tient

[1] *Etude sur la température d'ébullition des spiritueux et sur le dosage de l'alcool au moyen de l'ébullioscope*, Paris, 1876 ; *Etude sur l'essai des vins au moyen de l'ébulliomètre*, Paris, 1881.

pas compte de l'action, sur la température d'ébullition du vin, des matières autres que l'eau qu'il renferme.

L'ébulliomètre Salleron (fig. 249) se compose essentiellement d'une chaudière métallique destinée à recevoir le liquide à essayer et contenue dans l'enveloppe CD qui la protège contre le rayonnement extérieur et augmente la rapidité et la régularité du chauffage. Un réfrigérant EF



Fig. 249. — Ebulliomètre Salleron-Dujardin.



Fig. 250. — Echelle ébulliométrique.

vissé sur le sommet de la chaudière condense les vapeurs alcooliques qui s'élèvent dans le tube t' en maintenant l'uniformité de la température du liquide en ébullition. Enfin, un robinet R sert à vider, après chaque opétion, le liquide contenu dans l'appareil. Un thermomètre divisé sur verre par 1/10 de degrés centigrades est fixé au moyen d'un bouchon de caoutchouc dans la tubulure T de la chaudière ; son réservoir plonge au sein du liquide chauffé. Une lampe à alcool L à flamme constante chauffe

le liquide contenu dans la chaudière par l'intermédiaire du bouilleur *b*.

Le mode d'emploi de l'ébulliomètre SALLERON-DUJARDIN est le suivant :

1° *Détermination de la température d'ébullition de l'eau.* — Verser par la tubulure T dans la chaudière bien rincée à l'eau, la quantité d'eau mesurée au moyen du tube gradué jusqu'au trait eau, soit 25 cm^3 (cette mesure, pas plus que celle du vin, n'ont besoin d'être très rigoureuses). Placer le thermomètre et allumer la lampe placée sous la cheminée de l'appareil sans mettre d'eau dans le réfrigérant ; lorsque la vapeur sort par le tube *t'* et que le mercure du thermomètre reste immobile on lit la température d'ébullition de l'eau dans les conditions barométriques où l'on opère.

Le thermomètre de l'ébulliomètre n'indique pas directement la richesse alcoolique du liquide essayé, mais sa température d'ébullition. Pour traduire ces degrés thermométriques en degrés alcooliques, on emploie l'échelle à coulisse représentée par la figure 250. Cette échelle porte trois graduations différentes ; celle du milieu, tracée sur une réglette mobile, correspond aux degrés centigrades du thermomètre, celle de gauche répond au degré alcoolique si le liquide essayé est un simple mélange d'eau et d'alcool, c'est le degré MALLIGAND commercial, enfin celle de droite représente les richesses alcooliques des vins ordinaires. Pour se servir de la règle, on desserre l'écrou immobilisant la réglette mobile et on déplace celle-ci de façon à placer la température d'ébullition de l'eau, déterminée comme il vient d'être dit, en face des zéros des échelles alcoométriques. La règle est alors prête à servir et l'appareil est réglé sans qu'on ait besoin de renouveler le réglage à chaque opération, car les variations barométriques ne se produisent généralement qu'avec une certaine lenteur. Il est en effet évidemment inutile de reprendre la température d'ébullition de l'eau si la pression barométrique n'a pas varié.

2° *Essai des vins.* — Enlever le thermomètre, vider la chaudière par le robinet R, la rincer avec le vin à essayer, souffler par le tube supérieur pour chasser la vapeur d'eau. Verser dans la chaudière une mesure de vin (50 cm^3), replacer le thermomètre, remplir d'eau froide le réfrigérant et déterminer la température d'ébullition du vin comme il a été indiqué pour celle de l'eau. En se reportant à la règle ébulliométrique, on lit sur l'échelle « vins ordinaires », en face de la température ainsi mesurée, la richesse alcoolique du vin essayé. Sur l'échelle de gauche on lit de même le degré correspondant de l'ébullioscope MALLIGAND.

Dans le cas des vins très alcooliques, il faut les couper dans une proportion connue et multiplier par le même rapport le degré indiqué par l'ébulliomètre[1].

3. Détermination de l'extrait sec (Teneur en substances extractives)

On nomme *extrait sec* du vin le résidu laissé par ce liquide après expulsion de l'eau et de l'alcool, ainsi que des autres principes volatils

au-dessous de 100°. Les deux tiers de ce résidu fixe sont formés de glycérine, d'acide succinique, de tanin, de bitartrate de potassium et de quelques autres sels minéraux, l'autre tiers renferme des matières colorantes, des principes albuminoïdes et des substances entièrement inconnues.

Le *poids de l'extrait sec* varie avec le cépage, le terrain où le vin a été récolté, l'année de la récolte, l'âge de la vigne, celui du vin, son mode de fermentation et de conservation. Suivant A. Gautier, les vins rouges français de table de 8 mois à 2 ans 1/2 non plâtrés donnent, par litre, de 13,5 à 25 gr. d'extrait desséché à 100° ou 17 à 32,5 gr. d'extrait desséché dans le vide à basse température (voir plus loin); mais on peut admettre que les vins généralement consommés à Paris, lesquels sont coupés de 1/3 de vins du Mâconnais, du Cher, de l'Orléanais, du Beaujolais, etc., et de 2/3 de vins du Midi, laissent par litre 18,5 à 19,5 gr. d'extrait séché à 100°, s'ils n'ont pas été plâtrés. Pour les vins purs du Midi, la proportion de l'extrait est en moyenne de 17 à 20 gr. par litre, et les vins très jeunes fournissent généralement 1,5 à 3 gr. d'extrait de plus que les vins âgés de plus d'un an. Quand les vins ont été plâtrés avant la fermentation, le poids de l'extrait augmente de 3,5 gr. environ par litre ; le collage diminue un peu (de 0,35 gr. environ) la quantité de l'extrait ; dans les vins conservés en fûts, le poids de l'extrait augmente en un an d'environ 1 à 1,20 gr. ; les vins vinés jusqu'à 15 degrés perdent par litre environ 1,35 gr. d'extrait ; enfin, le mutage (arrêt de la fermentation au moyen de l'acide sulfureux, de l'alcool ou de l'acide salicylique) augmente très notablement la proportion de l'extrait.

Méthode de dosage officielle allemande.

« L'ordonnance du 29 avril 1892 (*Reichsgesetzblatt*, page 600) comprend sous le nom d'extrait (teneur totale en matières extractives) les constituants primitivement dissous du vin fermenté privé de son alcool et de son eau.

« Comme le procédé à choisir pour doser l'extrait dépend de la quantité de matières extractives, on calculera d'abord la valeur de x au moyen de la formule suivante :

$$x = 1 + S - S_1$$

dans laquelle :

S désigne le poids spécifique du vin (déterminé d'après le n° 1) [1] ;

S_1 désigne le poids spécifique du distillat alcoolique étendu au volume primitif du vin (déterminé d'après le n° 2).

« On trouvera le nombre E correspondant à la valeur de x dans la deuxième colonne de la table V (page 601).

« *a*) Si E est inférieur à 4, on effectuera le dosage définitif de l'extrait de la façon suivante : on place une capsule de platine tarée de 85 mm.

[1] Voir page 581.

environ de diamètre, de 20 mm. de profondeur et de 75 cm³ de capacité, et pesant environ 20 gr. sur un bain-marie en pleine ébullition et on laisse couler dans cette capsule 50 cm³ de vins mesurés avec une pipette à la température de 15° C. Aussitôt que le vin est évaporé à consistance sirupeuse, on place la capsule et le résidu pendant 2 heures 1/2 dans une étuve à double parois entre lesquelles se trouve de l'eau en pleine ébullition. On laisse refroidir ensuite dans un dessiccateur et, par une nouvelle pesée, on trouve la teneur exacte en extrait.

« *b*) Si E est supérieur à 3, mais inférieur à 4, on laisse couler dans la capsule ci-dessus indiquée une quantité de vin calculée pour ne pas contenir plus de 1 gr. 5 d'extrait et on continue comme en *a*).

« Calcul en *a* et *b*. Si *a* centimètres cubes de vin contiennent *b* grammes d'extrait, alors 100 cm³ de vin contiennent :

$$x = 100 \times \frac{b}{a} \text{ grammes d'extrait.}$$

« *c*) Si E est égal ou supérieur à 4, ce nombre donne définitivement, la teneur en extrait en grammes pour 100 cm³ de vin. »

Afin de pouvoir apprécier un vin qui, d'après sa dénomination, provient d'un vignoble indigène, au moyen des indications de l'ordonnance du 29 avril 1892 et afin de déterminer la teneur en extrait du vin fermenté (n° 3, § 1), il faudra tenir compte des résultats trouvés au dosage du sucre (n° 10). Si la teneur en sucre dépasse 0 gr. 1 pour 100 cm³ de vin, on déduira l'excès de la teneur en extrait trouvée d'après 3*a*, 3*b* ou 3*c*. La différence représente la teneur en extrait du vin fermenté.

Les méthodes qui viennent d'être décrites ont pour but le dosage des constituants non volatils du vin. On emploiera pour les vins pauvres en extrait (jusqu'à 4 0/0) la méthode directe (*a* et *b*) et pour les vins riches en extrait la méthode indirecte (*c*). A côté du sens généralement employé du mot « extrait », c'est-à-dire la somme totale des substances non volatiles, sucre compris, les prescriptions parlent aussi de l'extrait au sens de l'ordonnance allemande du 29 avril 1892 concernant la teneur minima des vins sucrés en substances extractives. Cette dernière ordonnance comprend comme extrait la quantité de substances que l'on obtient en déduisant, de la teneur totale en extrait, la quantité de sucre excédant 0 gr. 1 par 100 cm³. Cette deuxième disposition est nécessaire, car il n'est pas indiqué expressément dans l'ordonnance que les matières extractives ne comprennent pas le sucre bien que dans la fixation des chiffres limites on ait toujours eu en vue l'extrait de vins complètement fermentés. Cette définition plus précise du mot « extrait » a été introduite dans l'ordonnance publiée à la suite de la nouvelle loi sur les vins (loi allemande du 2 juillet 1901). Les vins rouges de coupage favorisés par le § 180 du tarif douanier doivent contenir au moins 2 gr. 8 d'extrait dans 100 cm³. Ce tarif douanier comprend sous le nom d'extrait la teneur en extrait diminuée de la quantité de sucre excédant 0 gr. 25 par 100 cm³ (voir au dosage de l'alcool, p. 584).

TABLE V

Pour la détermination du nombre E nécessaire pour le choix du procédé à employer pour le dosage de l'extrait du vin

(d'après les prescriptions officielles allemandes)

x	*E*	*x*	*E*	*x*	*E*	*x*	*E*
1,0000	0.00	1,0050	1,29	1,0100	2,58	1,0150	3,87
1	0,03	1	1,32	1	2,61	1	3,90
2	0,05	2	1,34	2	2,63	2	3,93
3	0,08	3	1,37	3	2,66	3	3 95
4	0,10	4	1,39	4	2,69	4	3,98
5	0,13	5	1,42	5	2,71	5	4,00
6	0,15	6	1,45	6	2,74	6	4,03
7	0,18	7	1,47	7	2,76	7	4,06
8	0,20	8	1,50	8	2,79	8	4,08
9	0,23	9	1,52	9	2,82	9	4,11
1,0010	0,26	1,0060	1,55	1,0110	2,84	1,0160	4,13
1	0,28	1	1,57	1	2,87	1	4,16
2	0,31	2	1,60	2	2,89	2	4,19
3	0,34	3	1,63	3	2 92	3	4,21
4	0,36	4	1,65	4	2,94	4	4,24
5	0,39	5	1,68	5	2,97	5	4,26
6	0,41	6	1,70	6	3,00	6	4,29
7	0,44	7	1,73	7	3,02	7	4,31
8	0,46	8	1,76	8	3,05	8	4,34
9	0,49	9	1,78	9	3,07	9	4,37
1,0020	0,52	1,0070	1,81	1,0120	3,10	1,0170	4,39
1	0,54	1	1,83	1	3,12	1	4,42
2	0,57	2	1,86	2	3,15	2	4,44
3	0,59	3	1,88	3	3,18	3	4,47
4	0,62	4	1,91	4	3,20	4	4,50
5	0,64	5	1,94	5	3,23	5	4,52
6	0,67	6	1,96	6	3,26	6	4,55
7	0,69	7	1,99	7	3,28	7	4,57
8	0,72	8	2,01	8	3,31	8	4,60
9	0,75	9	2,04	9	3,33	9	4,63
1,0030	0,77	1,0080	2,07	1,0130	3,36	1,0180	4,65
1	0,80	1	2,09	1	3,38	1	4,68
2	0,82	2	2,12	2	3,41	2	4,70
3	0,85	3	2,14	3	3,43	3	4,73
4	0,87	4	2,17	4	3,46	4	4,75
5	0,90	5	2,19	5	3,49	5	4,78
6	0,93	6	2,22	6	3,51	6	4,81
7	0,95	7	2,25	7	3,54	7	4,83
8	0,98	8	2,27	8	3,56	8	4,86
9	1,00	9	2,30	9	3,59	9	4,88
1,0040	1,03	1,0090	2,32	1,0140	3,62	1,0190	4,91
1	1,05	1	2,35	1	3,64	1	4,94
2	1.08	2	2,38	2	3,67	2	4 96
3	1,11	3	2,40	3	3,69	3	4,99
4	1,13	4	2,43	4	3,72	4	5,01
5	1,16	5	2,45	5	3,75	5	5,04
6	1.18	6	2,48	6	3,77	6	5,06
7	1,21	7	2,50	7	3,80	7	5,09
8	1,24	8	2,53	8	3,82	8	5,11
9	1,26	9	2,56	9	3,85	9	5,14

TABLE V (*Suite*)

x	E	x	E	x	E	x	E
1,0200	5,17	1,0255	6,59	1,0310	8,02	1,0365	9,44
1	5,19	6	6,62	1	8,04	6	9,47
2	5,22	7	6,64	2	8,07	7	9,49
3	5,25	8	6,67	3	8,09	8	9,52
4	5,27	9	6,70	4	8,12	9	9,55
5	5,30			5	8,14		
6	5,32	1,0260	6,72	6	8,17	1,0370	9,57
7	5,35	1	6,75	7	8,20	1	9,60
8	5,38	2	6,77	8	8,22	2	9,62
9	5,40	3	6,80	9	8,25	3	9,65
		4	6,82			4	9,68
1,0210	5,43	5	6,85	1,0320	8,27	5	9,70
1	5,45	6	6,88	1	8,30	6	9,73
2	5,48	7	6,90	2	8,33	7	9,75
3	5,51	8	6,93	3	8,35	8	9,78
4	5,53	9	6,95	4	8,38	9	9,80
5	5,56			5	8,40		
6	5,58	1,0270	6,98	6	8,43	1,0380	9,83
7	5,61	1	7,01	7	8,46	1	9,86
8	5,64	2	7,03	8	8,48	2	9,88
9	5,66	3	7,06	9	8,51	3	9,91
		4	7,08			4	9,93
1,0220	5,69	5	7,11	1,0330	8,53	5	9,96
1	5,71	6	7,13	1	8,56	6	9,99
2	5,74	7	7,16	2	8,59	7	10,01
3	5,77	8	7,19	3	8,61	8	10,04
4	5,79	9	7,21	4	8,64	9	10,06
5	5,82			5	8,66		
6	5,84	1,0280	7,24	6	8,69	1,0390	10,09
7	5,87	1	7,26	7	8,72	1	10,11
8	5,89	2	7,29	8	8,74	2	10,14
9	5,92	3	7,32	9	8,77	3	10,17
		4	7,34			4	10,19
1,0230	5,94	5	7,37	1,0340	8,79	5	10,22
1	5,97	6	7,39	1	8,82	6	10,25
2	6,00	7	7,42	2	8,85	7	10,27
3	6,02	8	7,45	3	8,87	8	10,30
4	6,05	9	7,47	4	8,90	9	10,32
5	6,07			5	8,92		
6	6,10	1,0290	7,50	6	8,95	1,0400	10,35
7	6,12	1	7,52	7	8,97	1	10,37
8	6,15	2	7,55	8	9,00	2	10,40
9	6,18	3	7,58	9	9,03	3	10,43
		4	7,60			4	10,45
1,0240	6,20	5	7,63	1,0350	9,05	5	10,48
1	6,23	6	7,65	1	9,08	6	10,51
2	6,25	7	7,68	2	9,10	7	10,53
3	6,28	8	7,70	3	9,13	8	10,56
4	6,31	9	7,73	4	9,16	9	10,58
5	6,33			5	9,18		
6	6,36	1,0300	7,76	6	9,21	1,0410	10,61
7	6,38	1	7,78	7	9,23	1	10,63
8	6,41	2	7,81	8	9,26	2	10,66
9	6,44	3	7,83	9	9,29	3	10,69
		4	7,86			4	10,71
1,0250	6,46	5	7,89	1,0360	9,31	5	10,74
1	6,49	6	7,91	1	9,34	6	10,76
2	6,51	7	7,94	2	9,36	7	10,79
3	6,54	8	7,97	3	9,39	8	10,82
4	6,56	9	7,99	4	9,42	9	10,84

TABLE V (*Suite*)

x	*E*	*x*	*E*	*x*	*E*	*x*	*E*
1,0420	10,87	1,0475	12,30	1,0530	13,73	1,0585	15,16
1	10,90	6	12,32	1	13,75	6	15,19
2	10,92	7	12,35	2	13,78	7	15,22
3	10,95	8	12,38	3	13,81	8	15,24
4	10,97	9	12,40	4	13,83	9	15,27
5	11,00			5	13,86		
6	11,03	1,0480	12,43	6	13,89	1,0590	15,29
7	11,05	1	12,45	7	13,91	1	15,32
8	11,08	2	12,48	8	13,94	2	15,35
9	11,10	3	12,51	9	13,96	3	15,37
		4	12,53			4	15,40
1,0430	11,13	5	12,56	1,0540	13,99	5	15,42
1	11,15	6	12,58	1	14,01	6	15,45
2	11,18	7	12,61	2	14,04	7	15,48
3	11,21	8	12,64	3	14,07	8	15,50
4	11,23	9	12,66	4	14,09	9	15,53
5	11,26			5	14,12		
6	11,28	1,0490	12,69	6	14,14	1,0600	15,55
7	11,31	1	12,71	7	14,17	1	15,58
8	11,34	2	12,74	8	14,20	2	15,61
9	11,36	3	12,77	9	14,22	3	15,63
		4	12,79			4	15,66
1,0440	11,39	5	12,82	1,0550	14,25	5	15,68
1	11,42	6	12,84	1	14,28	6	15,71
2	11,44	7	12,87	2	14,30	7	15,74
3	11,47	8	12,90	3	14,33	8	15,76
4	11,49	9	12,92	4	14,35	9	15,79
5	11,52			5	14,38		
6	11,55	1,0500	12,95	6	14,41	1,0610	15,81
7	11,57	1	12,97	7	14,43	1	15,84
8	11,60	2	13,00	8	14,46	2	15,87
9	11,62	3	13,03	9	14,48	3	15,89
		4	13,05			4	15,92
1,0450	11,65	5	13,08	1,0560	14,51	5	15,94
1	11,68	6	13,10	1	14,54	6	15,97
2	11,70	7	13,13	2	14,56	7	16,00
3	11,73	8	13,16	3	14,59	8	16,02
4	11,75	9	13,18	4	14,61	9	16,05
5	11,78			5	14,64		
6	11,81	1,0510	13,21	6	14,67	1,0620	16,07
7	11,83	1	13,23	7	14,69	1	16,10
8	11,86	2	13,26	8	14,72	2	16,13
9	11,88	3	13,29	9	14,74	3	16,15
		4	13,31			4	16,18
1,0460	11,91	5	13,34	1,0570	14,77	5	16,21
1	11,94	6	13,36	1	14,80	6	16,23
2	11,96	7	13,39	2	14,82	7	16,26
3	11,99	8	13,42	3	14,85	8	16,28
4	12,01	9	13,44	4	14,87	9	16,31
5	12,04			5	14,90		
6	12,06	1,0520	13,47	6	14,93	1,0630	16,33
7	12,09	1	13,49	7	14,95	1	16,36
8	12,12	2	13,52	8	14,98	2	16,39
9	12,14	3	13,55	9	15,00	3	16,41
		4	13,57			4	16,44
1,0470	12,17	5	13,60	1,0580	15,03	5	16,47
1	12,19	6	13,62	1	15,06	6	16,49
2	12,22	7	13,65	2	15,08	7	16,52
3	12,25	8	13,68	3	15,11	8	16,54
4	12,27	9	13,70	4	15,14	9	16,57

TABLE V (*Suite*)

x	E	x	E	x	E	x	E
1,0640	16,60	1,0695	18,03	1,0750	19,47	1,0805	20,91
1	16,62	6	18,06	1	19,50	6	20,94
2	16,65	7	18,08	2	19,52	7	20,96
3	16,68	8	18,11	3	19,55	8	20,99
4	16,70	9	18,14	4	19,58	9	21,02
5	16,73			5	19,60		
6	16,75	1,0700	18,16	6	19,63	1,0810	21,04
7	16,78	1	18,19	7	19,65	1	21,07
8	16,80	2	18,22	8	19,68	2	21,10
9	16,83	3	18,24	9	19,71	3	21,12
		4	18,27			4	21,15
1,0650	16,86	5	18,30	1,0760	19,73	5	21,17
1	16,88	6	18,32	1	19,76	6	21,20
2	16,91	7	18,35	2	19,79	7	21,23
3	16,94	8	18,37	3	19,81	8	21,25
4	16,96	9	18,40	4	19,84	9	21,28
5	16,99			5	19,86		
6	17,01	1,0710	18,43	6	19,89	1,0820	21,31
7	17,04	1	18,45	7	19,92	1	21,33
8	17,07	2	18,48	8	19,94	2	21,36
9	17,09	3	18,50	9	19,97	3	21,38
		4	18,53			4	21,41
1,0660	17,12	5	18,56	1,0770	20,00	5	21,44
1	17,14	6	18,58	1	20,02	6	21,46
2	17,17	7	18,61	2	20,05	7	21,49
3	17,20	8	18,63	3	20,07	8	21,52
4	17,22	9	18,66	4	20,10	9	21,54
5	17,25			5	20,12		
6	17,27	1,0720	18,69	6	20,15	1,0830	21,57
7	17,30	1	18,71	7	20,18	1	21,59
8	17,33	2	18,74	8	20,20	2	21,62
9	17,35	3	18,76	9	20,23	3	21,65
		4	18,79			4	21,67
1,0670	17,38	5	18,82	1,0780	20,26	5	21,70
1	17,41	6	18,84	1	20,28	6	21,73
2	17,43	7	18,87	2	20,31	7	21,75
3	17,46	8	18,90	3	20,34	8	21,78
4	17,48	9	18,92	4	20,36	9	21,80
5	17,51			5	20,39		
6	17,54	1,0730	18,95	6	20,41	1,0840	21,83
7	17,56	1	18,97	7	20,44	1	21,86
8	17,59	2	19,00	8	20,47	2	21,88
9	17,62	3	19,03	9	20,49	3	21,91
		4	19,05			4	21,94
1,0680	17,64	5	19,08	1,0790	20,52	5	21,96
1	17,67	6	19,10	1	20,55	6	21,99
2	17,69	7	19,13	2	20,57	7	22,02
3	17,72	8	19,16	3	20,60	8	22,04
4	17,75	9	19,18	4	20,62	9	22,07
5	17,77			5	20,65		
6	17,80	1,0740	19,21	6	20,68	1,0850	22,09
7	17,83	1	19,23	7	20,70	1	22,12
8	17,85	2	19,26	8	20,73	2	22,15
9	17,88	3	19,29	9	20,75	3	22,17
		4	19,31			4	22,20
1,0690	17,90	5	19,34	1,0800	20 78	5	22,22
1	17,93	6	19,37	1	20,81	6	22,25
2	17,95	7	19,39	2	20,83	7	22,28
3	17,98	8	19,42	3	20,86	8	22,30
4	18,01	9	19,44	4	20,89	9	22,33

TABLE V *(Suite)*

x	*E*	*x*	*E*	*x*	*E*	*x*	*E*
1,0860	22,36	1,0915	23,80	1,0970	25,25	1,1025	26,70
1	22,38	6	23,83	1	25,28	6	26,72
2	22,41	7	23,85	2	25,30	7	26,75
3	22,43	8	23,88	3	25,33	8	26,78
4	22,46	9	23,91	4	25,36	9	26,80
5	22,49			5	25,38		
6	22,51	1,0920	23,93	6	25,41	1,1030	26,83
7	22,54	1	23,96	7	25,43	1	26,85
8	22,57	2	23,99	8	25,46	2	26,88
9	22,59	3	24,01	9	25,49	3	26,91
		4	24,04			4	26,93
1,0870	22,62	5	24,07	1,0980	25,51	5	26,96
1	22,65	6	24,09	1	25,54	6	26,99
2	22,67	7	24,12	2	25,56	7	27,01
3	22,70	8	24,14	3	25,59	8	27,04
4	22,72	9	24,17	4	25,62	9	27,07
5	22,75			5	25,64		
6	22,78	1,0930	24,20	6	25,67	1,1040	27,09
7	22,80	1	24,22	7	25,70	1	27,12
8	22,83	2	24,25	8	25,72	2	27,15
9	22,86	3	24,27	9	25,75	3	27,17
		4	24,30			4	27,20
1,0880	22,88	5	24,33	1,0990	25,78	5	27,22
1	22,91	6	24,35	1	25,80	6	27,25
2	22,93	7	24,38	2	25,83	7	27,27
3	22,96	8	24,41	3	25,85	8	27,30
4	22,99	9	24,43	4	25,88	9	27,33
5	23,01			5	25,91		
6	23,04	1,0940	24,46	6	25,93	1,1050	27,35
7	23,07	1	24,49	7	25,96	1	27,38
8	23,09	2	24,51	8	25,99	2	27,41
9	23,12	3	24,54	9	26,01	3	27,43
		4	24,57			4	27,46
1,0890	23,14	5	24,59	1,1000	26,04	5	27,49
1	23,17	6	24,62	1	26,06	6	27,51
2	23,20	7	24,64	2	26,09	7	27,54
3	23,22	8	24,67	3	26,12	8	27,57
4	23,25	9	24,70	4	26,14	9	27,59
5	23,28			5	26,17		
6	23,30	1,0950	24,72	6	26,20	1,1060	27,62
7	23,33	1	24,75	7	26,22	1	27,65
8	23,35	2	24,78	8	26,25	2	27,67
9	23,38	3	24,80	9	26,27	3	27,70
		4	24,83			4	27,72
1,0900	23,41	5	24,85	1,1010	26,30	5	27,75
1	23,43	6	24,88	1	26,33	6	27,78
2	23,46	7	24,91	2	26,35	7	27,80
3	23,49	8	24,93	3	26,38	8	27,83
4	23,51	9	24,96	4	26,41	9	27,86
5	23,54			5	26,43		
6	23,57	1,0960	24,99	6	26,46	1,1070	27,88
7	23,59	1	25,01	7	26,49	1	27,91
8	23,62	2	25,04	8	26,51	2	27,93
9	23,65	3	25,07	9	26,54	3	27,96
		4	25,09			4	27,99
1,0910	23,67	5	25,12	1,1020	26,56	5	28,01
1	23,70	6	25,14	1	26,59	6	28,04
2	23,72	7	25,17	2	26,62	7	28,07
3	23,75	8	25,20	3	26,64	8	28,09
4	23,77	9	25,22	4	26,67	9	28,12

TABLE V *(Suite)*

x	*E*	*x*	*E*	*x*	*E*	*x*	*E*
1,1080	28,15	1,1100	28,67	1,1120	29,20	1,1140	29,73
1	28,17	1	28,70	1	29,23	1	29,76
2	28,20	2	28,73	2	29,25	2	29,78
3	28,22	3	28,75	3	29,28	3	29,81
4	28,25	4	28,78	4	29,31	4	29,83
5	28,28	5	28,81	5	29,33	5	29,86
6	28,30	6	28,83	6	29,36	6	29,89
7	28,33	7	28,86	7	29,39	7	29,91
8	28,36	8	28,88	8	29,41	8	29,94
9	28,38	9	28,91	9	29,44	9	29,96
1,1090	28,41	1,1110	28,94	1,1130	29,47	1,1150	29,99
1	28,43	1	28,96	1	29,49		
2	28,46	2	28,99	2	29,52		
3	28,49	3	29,02	3	29,54		
4	28,51	4	29,04	4	29,57		
5	28,54	5	29,07	5	29,60		
6	28,57	6	29,09	6	29,62		
7	28,59	7	29,12	7	29,65		
8	28,62	8	29,15	8	29,68		
9	28,65	9	29,17	9	29,70		

Il n'est guère possible d'établir une séparation nette entre les substances volatiles et les substances fixes du vin. La volatilité de la glycérine et l'oxydabilité des substances extractives au contact de l'air soulèvent certaines difficultés dans le dosage direct de l'extrait. Dans le dosage indirect, la présence de quantités notables d'acides volatils peut provoquer des erreurs. Dans chaque cas le résultat du dosage de l'extrait dépend essentiellement du choix de la méthode, notamment du mode de dessiccation et de la durée de celle-ci dans le cas du dosage direct. Les méthodes décrites sont par suite purement conventionnelles et leur résultat dépendra complètement de l'exécution scrupuleuse de la méthode décrite.

Considérant que les prescriptions officielles allemandes ne décrivent pas d'une façon suffisamment détaillée le procédé de dosage direct de l'extrait et que en précisant certains points on conduirait plus sûrement à des résultats concordants, la commission statistique allemande des vins a, sur la proposition de Möslinger, adopté les compléments suivants [1], qui depuis lors sont appliqués d'une façon générale dans tous les laboratoires.

Les ouvertures du bain-marie porté à une vive ébullition doivent avoir 60 mm. L'évaporation jusqu'à consistance sirupeuse dure environ 40 minutes. Au bout de ce temps on observe sans discontinuer les progrès de l'évaporation et on cherche, aussitôt que le vin coule difficilement

[1] *Zeitschr. f. anal. Chemie*, 36, 413.

à renouveler fréquemment la surface au contact de l'air en inclinant souvent la capsule dans toutes les directions. La fin de l'évaporation est atteinte lorsque le liquide ne se déplace plus dès qu'on incline la capsule mais seulement au bout d'un petit instant en donnant une goutte qui coule lentement et lorsque par refroidissement il semble pour ainsi dire solide. On sèche alors la capsule extérieurement et on la place dans l'un des compartiments d'une étuve dont la construction est décrite plus loin. Après un chauffage de deux heures et demie pendant lesquelles l'état de l'eau ne doit pas changer et les compartiments doivent rester fermés on enlève la capsule aussi rapidement que possible, on la couvre d'une plaque de verre et on la pèse aussitôt après refroidissement dans le dessiccateur. L'étuve (fig. 251) doit remplir les conditions suivantes : les compartiments

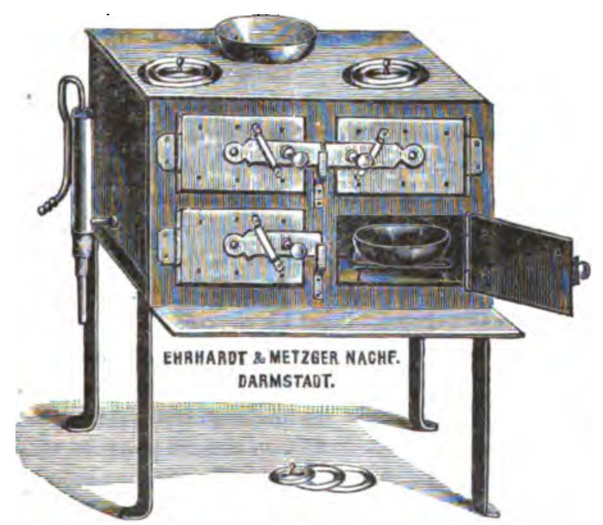


Fig. 251. — Etuve de Möslinger pour le dosage de l'extrait.

doivent avoir 10 cm. de largeur et de profondeur et 5 cm. de hauteur, ils doivent être complètement immergés dans l'eau, dans ce but l'étuve sera munie d'un appareil à niveau constant. Les portes sont recouvertes d'amiante sur leur face intérieure et sont percées de deux rangées horizontales de trois trous de 2 mm. placées l'une en bas l'autre en haut de la porte. Pour protéger les portes contre les gaz de combustion on a adapté sur toute la longueur de l'étuve une plaque de tôle protectrice d'environ 45 mm. de large. Les capsules seront supportées par un trépied d'environ 1 cm. de hauteur.

En ce qui concerne le dosage indirect de l'extrait au moyen de la détermination du poids spécifique du vin désalcoolisé on a recommandé de différents côtés l'emploi de la table de HALENKE-MÖSLINGER. Il est évident que les restrictions faites à la page 565, au sujet de l'exactitude de cette table

s'appliquent encore ici. De plus il faut encore remarquer à propos de l'analyse du vin, que cette table a été établie pour des extraits de moûts et non pour des extraits de vins qui contiennent de la glycérine et présentent quelques autres particularités. Un autre inconvénient s'oppose aussi à l'emploi de la table de HALENKE-MÖSLINGER : elle ne commence qu'à la densité de 1,050 et nécessiterait par suite une prolongation pour tous les vins contenant moins de 13 gr. d'extrait. Le prolongement effectué par extrapolation par FRÉSÉNIUS [1] n'est qu'un expédient contre lequel on peut faire beaucoup de restrictions. Le poids spécifique de l'extrait des vins à faible teneur en substances extractives est sans aucun doute différent de celui des vins riches en extrait. Il est donc absolument faux d'appliquer aux vins pauvres en extrait les constantes obtenues pour les moûts riches en sucre et en matières extractives, c'est d'ailleurs complètement opposé au principe de la table de MÖSLINGER. L'impossibilité, avec une constance pour le poids spécifique de l'extrait de tous les moûts et de tous les vins, de tenir compte des conditions si variables dans les moûts et les vins, résulte déjà de ce que la table saccharimétrique de HALENKE-MÖSLINGER donne des résultats qui comparées à ceux de la méthode directe sont trop faibles pour les vins riches en sucre et en extrait et trop forts pour les vins riches en acides et en substances extractives mais ne contenant pas de sucre. Pour toutes ces raisons il est préférable de conserver la table officielle pour la détermination de l'extrait, table basée sur la densité des solutions de saccharose, étant donné surtout que son emploi est obligatoire pour toutes les analyses officielles de vins. S'il est prouvé, comme BARTH l'admet [2], que la table saccharimétrique est basée sur une substance trop lourde pour qu'on puisse l'appliquer au vin, (par suite du poids spécifique plus faible du mélange du sucre réducteur, d'acides, etc., existant dans les vins doux), on obtient pour ces vins, une teneur en extrait trop élevée en se servant de la table saccharimétrique. La table de HALENKE-MÖSLINGER convient alors mieux aux vins doux et elle peut donner, pour certains vins, des résultats un peu moins inexacts. Cependant, malgré cet avantage, toutes les restrictions mentionnées plus haut subsistent toujours et dans le cas de méthodes purement conventionnelles comme ici, il faut s'efforcer surtout d'arriver à l'unification du procédé.

Les teneurs en extrait (jusqu'à 4 gr.) trouvées par la méthode directe diffèrent, en général, plus ou moins des valeurs trouvées pour E par la méthode officielle. Il est cependant très rare de trouver directement des teneurs un peu plus élevées ; ce cas ne se présentera guère que pour les vins très mouillés et très pauvres en matières extractives. En général, les teneurs en extrait déterminées directement seront plus faibles, et pour les vins contenant 1 gr. 6 à 1 gr. 8 d'extrait la différence atteindra très fréquemment 0 gr. 08 à 0 gr. 12. Mais des différences encore plus grandes

[1] *Analyse des Weines*, p. 206.
[2] *Forschungsberichte über Lebensmittel u. s. w.*, 4, 285.

ne sont pas rares surtout dans le cas des vins naturels riches en acide et en matières minérales, la méthode indirecte peut alors donner des résultats plus élevés de o gr. 3 et même plus. Ces différences sont trop grandes pour pouvoir être attribuées à des erreurs de la méthode directe ou à des inexactitudes dans la détermination des poids spécifiques, elles sont plutôt dues à la composition variable de l'extrait et à l'influence différente des constituants de l'extrait sur le poids spécifique de la solution des matières extractives (vin désalcoolisé). Comme les différences sont particulièrement grandes pour les teneurs élevées il faut admettre que les substances extractives de ces vins, surtout les acides, les substances minérales, etc , donnent à la solution une densité plus élevée que ne le ferait une quantité égale de saccharose. Les avis sont très partagés quant à l'exactitude du dosage direct de l'extrait, notamment lorsqu'il s'agit de vins dont la teneur en extrait est voisine de la limite supérieure légale (1 gr. 6) pour la teneur en extrait des vins sucrés. On peut naturellement attribuer beaucoup des différences constatées à la non-observation des prescriptions indiquées pour le dosage de l'extrait, qui bien que n'étant pas absolument obligatoires devraient être suivies exactement, aussi bien dans l'intérêt du commerce des vins que dans celui de l'autorité de la chimie analytique. Cependant même en suivant exactement les prescriptions, l'auteur a déjà constaté assez fréquemment des différences supérieures à o gr. 01 malgré tous les soins apportés dans le dosage. En tous cas, des différences supérieures à o gr. 02 sont inadmissibles.

Méthode officielle française.

On a vu précédemment les nombreuses causes d'erreur que comporte le dosage direct par évaporation de l'extrait sec des vins, on n'est pas encore bien d'accord en France sur la méthode officielle qu'il convient d'adopter définitivement pour doser l'extrait sec des vins. Les lois des 25 juillet 1894, 19 avril et 13 juin 1898, relatives à la répression du mouillage et du vinage des vins ont été appliquées en dosant l'extrait par le procédé à 100°, en évaporant 20 cm^3 de vin pendant six heures dans une capsule de 55 o/o de diamètre et 30 o/o de hauteur. La méthode officielle du 22 janvier 1907 supprime ce procédé et le remplace par le dosage par le vide. Enfin le 22 avril 1908, cette dernière méthode était indiquée comme suit :

« Dans une capsule cylindrique de verre à fond bien plat et à bord rodés, mesurant 70 mm. de diamètre sur 25 mm. de hauteur, on fait couler au moyen d'une pipette à deux traits, 5 cm^3 de vin. On place la ou les capsules dans une cloche à vide, dans une position bien horizontale. Dans la cloche on met un vase cylindrique à fond plat ayant une surface au moins double de celle de la ou les capsules et dans lequel on met de l'acide sulfurique à 60° Baumé sur une hauteur de 6 à 7 mm. On fait le vide dans la cloche et on abandonne le tout pendant quatre jours à une température voisine de 15°. On pèse alors l'extrait après avoir recouvert

la capsule d'une plaque de verre trouée. On déduit du poids trouvé le poids d'extrait par litre de vin. »

Analyse des vins ordinaires : Extrait sec à 100°.

« On verse 20 cm³ de vin mesurés au moyen d'une pipette jaugée dans une capsule de platine de forme cylindrique et à fond plat [1], mesurant 55 mm. de diamètre [2], sur 25 mm. de hauteur.

« On place la capsule sur un bain-marie dont le couvercle est bien horizontal et percé d'ouvertures circulaires mesurant 50 mm. de diamètre [3]. Les capsules sont posées de manière à obturer les ouvertures. On a soin de fermer au moyen d'un couvercle les ouvertures non utilisées. L'échappement de vapeur se fait soit par le joint du couvercle, si celui-ci n'est que posé sur le bain-marie, soit au moyen d'un petit tuyau de dégagement étroit et long et fixé au centre du couvercle, si celui-ci est joint au corps du bain-marie.

« La distance entre le couvercle et le niveau de l'eau du bain-marie doit être de 5 à 6 centimètres.

« Le bain-marie est porté à l'ébullition quand on y pose la capsule, et l'ébullition est maintenue pendant six heures consécutives. Au bout de ce temps, on retire la capsule, on en essuie soigneusement le fond, on la laisse refroidir dans un exsiccateur et on la pèse. »

MM. A. Gautier et Magnier de la Source ont déterminé expérimentalement le rapport qui existe entre les résultats obtenus par le procédé à l'aide du vide et celui à 100°. Ils ont fixé à 1,274 le chiffre par lequel il faut multiplier l'extrait sec obtenu à 100° pour connaître le poids du même extrait fourni par évaporation dans le vide. Réciproquement il faudra multiplier par 0,785 le poids de l'extrait sec desséché dans le vide pour trouver celui qu'on obtiendrait à la température de 100° [4].

Procédé A. Gautier *et* L. Magnier de la Source [5]. — Ces chimistes effectuent l'évaporation à basse température en présence d'acide sulfurique et d'anhydride phosphorique afin de supprimer les incertitudes auxquelles peut conduire la détermination directe du poids de l'extrait sec par évaporation à 100°, incertitudes dues aux causes signalées précédemment.

M. Magnier de la Source considère l'extrait comme sec, c'est-à-dire privé d'alcool et d'eau, lorsque les variations de son poids sont devenues à peu près insensibles et ne dépassent pas 0 gr. 001 pour deux pesées faites à un intervalle de 24 heures.

[1] Cette recommandation étant importante, on aura soin, lors du nettoyage des capsules, de frotter le fond en l'appuyant sur une surface plane et résistante.

[2] On peut utiliser des capsules d'un autre diamètre, à condition qu'elles soient de même forme et que le volume du vin employé soit tel que la hauteur du liquide soit sensiblement pareille (8 à 10 mm.).

[3] Ou d'un diamètre inférieur d'environ 5 mm. à celui des capsules, si celles-ci n'ont pas la dimension indiquée plus haut.

[4] Gautier, *Sophistication des vins*, 1884, p. 55.

[5] Magnier de la Touche, *Composition et analyse des vins*, 1881, p. 38; *Bull. Soc. Chimique*, t. XXVI, p. 488, 1876.

Dosage indirect. — *Œnobaromètre* Houdart. — Les procédés directs décrits précédemment sont un peu minutieux et leur exécution demande un temps assez long. Dans les transactions commerciales il est intéressant de doser approximativement mais très rapidement l'extrait sec du vin. Dans ce but, Houdart [1] a imaginé de se servir de l'aréomètre. En effet, si l'on connaît :

1° La richesse alcoolique d'un vin ;

2° Sa densité ;

3° La densité de son extrait sec ;

on peut calculer facilement sa teneur en extrait sec.

Dans le but d'appliquer cette méthode Houdart a déterminé expérimentalement la densité moyenne de l'extrait sec des vins, il a trouvé 1,94. En faisant le calcul de la teneur en extrait en admettant ce chiffre on trouve en grammes par litre :

$$p = 2{,}062\ (D - D').$$

D′ étant la densité d'un mélange d'eau et d'alcool de même richesse alcoolique que le vin essayé et D la densité du vin à 15°.

Afin d'éviter les calculs Houdart a donné une table au moyen de laquelle on a directement la valeur de p pour les différents degrés œnobarométriques et alcooliques des vins. Il a, en outre, donné une autre table indiquant les corrections à effectuer à l'indication de l'œnobaromètre lorsque la température à laquelle l'opération est effectuée est différente de 15°.

L'œnobaromètre proprement dit est un densimètre spécial dont l'échelle comprend 16° divisés chacun en cinquième; le degré 1 correspond à la densité 0,987, le degré 16 à la densité 1,002, chiffres qui représentent les limites extrêmes des densités de nos vins de table.

Voici maintenant le mode d'emploi de l'appareil :

1° Plonger l'œnobaromètre dans le vin contenu dans une éprouvette assez large pour qu'il flotte librement. Faire la lecture au sommet du ménisque lorsque le densimètre est immobilisé ;

2° Prendre avec un thermomètre la température du vin et effectuer à l'aide de la table VI la correction correspondante à l'indication de l'œnobaromètre ;

3° Doser l'alcool soit par distillation, soit à l'aide de l'ébullioscope ou mieux de l'ébulliomètre Salleron ;

4° Connaissant la densité corrigée et la richesse alcoolique, la table VII donne directement la teneur d'extrait sec en grammes par litre.

D'après Ch. Bardy, la différence entre l'extrait sec déterminé ainsi et celui fourni par dessiccation à l'étuve ne dépasse pas 0 gr. 67 par litre.

Extracto-œnomètre Dujardin. — Pour doser l'extrait sec des vins par la méthode aréométrique que nous venons de décrire, M. Dujardin a établi un densimètre à très large graduation qu'il a nommé Extracto-œnomètre. Cet instrument est accompagné de tables extrêmement dévelop-

[1] *Méthode œnobarométrique pour doser l'extrait sec des vins*, 2e édit., Paris, 1882.

TABLE VI

pour ramener à 15° les indications de l'œnobaromètre (d'après E. Houdart)

Température degrés centigrades	Richesse alcoolique : degrés centésimaux													
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	A retrancher													
5	0,7	0,8	0,8	0,9	0,9	1,0	1,2	1,3	1,5	1,7	1,8	1,0	2,2	2,3
6	0,7	0,8	0,8	0,9	0,9	1,0	1,2	1,2	1,4	1,6	1,7	1,8	2,0	2,1
7	0,7	0,8	0,8	0,9	0,9	1,1	1,2	1,1	1,3	1,4	1,6	1,7	1,8	1,8
8	0,7	0,8	0,8	0,9	0,9	1,1	1,2	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,5
9	0,7	0,8	0,7	0,9	0,9	1,1	1,2	1,0	1,1	1,1	1,2	1,3	1,4	1,4
10	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,7	0,8	0,8	0,9	0,9	1,0	1,0	1,1	1,1
11	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8	0,8	0,9	0,9
12	0,3	0,4	0,4	0,4	0,3	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
13	0,3	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5
14	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	A ajouter													
16	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
17	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4
18	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,6	0,7	0,6
19	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8	0,9	0,9
20	0,8	0,8	0,8	0,9	0,8	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9	1,0	1,1	1,2	1,2
21	0,9	0,0	1,0	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,2	1,2	1,3	1,4	1,5	1,4
22	1,2	1,2	1,2	1,2	1,3	1,3	1,3	1,3	1,4	1,4	1,5	1,6	1,7	1,6
23	1,3	1,4	1,4	1,5	1,5	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,7	1,9	2,0	1,9
24	1,5	1,5	1,5	1,6	1,7	1,8	1,8	1,8	1,9	1,8	1,9	2,1	2,2	2,1
25	1,8	1,8	1,9	1,9	1,9	2,0	2,0	2,1	2,1	2,1	2,2	2,4	2,5	2,3

TABLE VII donnant le poids de l'extrait sec des vins (d'après E. Houdart)

Indications de l'œno-baromètre	Richesse alcoolique																						Indications de l'œno-baromètre
	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8	8,5	9	9,5	10	10,5	11	11,5	12	12,5	13	13,5	14	14,5	15	15,5	
1,0																	9,3	10,5	11,5	12,6	13,6	14,6	1,0
1,5																	10,3	11,5	12.6	13,6	14,6	15,7	1,5
2,0																	11,3	12,5	13.6	14.6	15.7	16.7	2,0
2,5																	12,4	13,6	14,6	15,7	16,7	17,7	2,5
3,0															11,1	12,4	13,4	14.6	15,7	16,7	17,7	18,7	3,0
3,5															12,2	13,4	14,4	15,7	16,7	17,7	18,7	19,8	3,5
4,0													10,9	12,2	13,2	14,4	15,5	16,7	17,7	18,7	19,8	20,8	4,0
4,5													11,9	13,2	14,2	15,4	16,3	17,7	18,7	19,8	20,8	21,8	4,5
5,0											10,5	11,7	13,0	14,2	15,2	16,5	17,5	18,7	19,8	20,8	21,8	22,9	5,0
5,5											11,5	12,8	14.0	15.2	16,3	17,5	18,5	19,8	20.8	21.8	22,9	23,9	5,5
6,0									10,3	11,5	12,6	13,8	15,0	16,3	17,3	18,5	19,6	20,8	21,8	22.9	23,9	24,9	6.0
6,5									11,3	12,6	13,6	14.8	16,4	17,3	18,3	19,6	20.6	21.8	22,9	23,9	24,9	26,0	6,5
7,0									12,4	13.6	14,6	15,9	17,1	18,3	19,4	20,6	21,6	22,9	23,9	24,9	26,0	27,0	7,0
7,5									13,4	14,6	15,7	16.9	18,1	19.4	20,4	21,6	22,7	23,9	24,9	26,0	27,0	28,0	7,5
8,0							11.7	13,2	14.4	15,7	16.7	17,9	19,2	20.4	21,4	22.7	23,7	24,9	26,0	27,0	28,0	29,0	8,0
8,5							12.8	14,2	15,4	16,7	17.7	19.0	20,2	21,4	22.5	23,7	24,7	26,0	27,0	28,0	29,0	30,1	8,5
9,0				10.2	11,3	12,6	13,8	15,2	16,5	17,7	18,7	20.0	21,2	22,5	23,5	24,7	25.7	27.0	28,0	29,0	30,1	31,1	9.0
9,5				11,2	12,4	13.6	14,8	16.3	17.5	18,7	19,8	21.0	22.2	23.5	24,5	25,7	26,8	28.0	29.0	30,1	31,1	32,1	9,5
10,0			10.9	12,2	13,4	14,6	15,9	17,3	18.5	19,8	20,8	22,0	23,5	24,5	25,5	26,8	27,8	29.0	30,1	31,1	32,1	33,2	10,0
10,5		10,6	11,9	13,3	14,4	15,7	16,9	18,3	19,6	20,8	21,8	23.1	24,3	25,5	26,6	27,8	28,8	30.1	31,1	32,1	33,2	34,2	10,5
11,0	10,3	11,6	12,9	14,3	15,4	16,7	17,9	19.4	20,6	21,8	22,9	24,1	25.3	26,6	27,6	28,8	29,9	31.1	32.1	33,2	34,2	35,2	11,0
11,5	11,3	12,6	14,0	15,3	16,5	17,7	19,0	20,4	21,6	22,9	23,9	25,1	26,4	27.6	28,6	29,9	30,9	32,1	33,2	34.2	35,2	36,3	11.5
12,0	12,3	13,7	15,0	16.4	17,5	18,7	20,0	21,4	22,7	23,9	24,9	26.2	27.4	28.6	29,7	30,9	31,9	33,2	34.2	35,2	36,3	37,3	12,0
12,5	13,3	14,7	16,0	17.4	18,5	19,8	21,0	22.5	23,7	24,9	26,0	27,2	28.4	29,7	30,7	31,9	33.0	34,2	35,2	36,3	37,3	38,3	12,5
13,0	14,4	15,8	17,1	18,4	19,6	20,8	22,0	23,5	24,7	26.0	27,0	28,2	29.5	30,7	31,7	33,9	34.0	35,2	36,3	37,3	38,3	39.3	13,0
13,5	15,4	16,8	18,1	19.5	20,6	21,8	23,1	24,5	25.7	27,0	28,0	29,3	30,5	31,7	32,8	34,0	35,0	36,3	37,3	38,3	39,3	40,4	13,5
14,0	16,4	17,8	19,1	20,5	21,6	22,9	24.1	25.5	26,8	28,0	29,0	30,3	31,5	32,8	33,8	35,0	36.0	37,3	38,3	39,3	40.4	41,4	14,0
14,5	17,5	18,8	20,1	21,5	22,7	23.9	25,1	26,6	27,8	29,0	30,1	31,3	32.5	33,8	34,8	36,0	37.1	38,3	39,3	40,4	41,4	42,4	14,5
15,0	18.5	19,9	21,2	22,5	23,7	24.9	26,2	27,6	28,8	30,1	31,4	32,3	33,6	34,8	35,8	37,1	38,1	39,3	40,4	41,4	42,4	43,5	15,0
15,5	19,5	20.9	22,2	23.6	24,7	26.0	27,2	28,6	29.9	31,1	32,1	33,4	34,6	35,8	36,9	38,1	39,1	40,4	41,4	42,4	43,5	44,5	15,5
16,0	20,6	22,0	23,2	24,6	25,7	27,0	28,2	29,7	30 9	33,1	33,2	34,4	35,6	36,9	37,9	39,1	40,2	41,4	42,4	43,5	44,5	45,5	16,0
16,5	21,6	23,0	24,3	25,7	26,8	28,0	29,3	30,7	31,9	33,2	34,2	35,4	36,7	37,9	38,9	40,2	41,2	42,4	43,5	44,5	45,5	46,6	16,5

pées évitant également tout calcul à l'expérimentateur. Son mode d'emploi est analogue à celui de l'œnobaromètre, la lecture a lieu également au sommet du ménisque.

Pour simplifier et réduire à leur plus simple expression ses tables extracto-œnométriques, Dujardin a eu l'ingénieuse idée de les remplacer par un disque extracto-œnométrique dont la reproduction ci-contre fait immédiatement comprendre le fonctionnement (fig. 252). En effet, pour s'en servir il suffit de tourner le cadran mobile (degré alcool) de façon à amener le trait rouge gravé près de la flèche, en face de la densité corrigée trouvée à l'extracto-œnomètre, on lit en face de la division correspon-

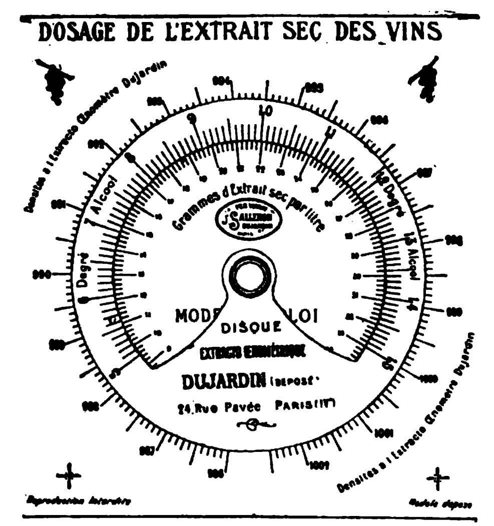


Fig. 252. — Disque extracto-œnométrique Dujardin.

dante par degré-alcool du vin, la richesse en extrait sec par litre, en grammes et décigrammes.

La position représentée par la figure nous donne, par exemple :

Densité corrigée. . .	996,65
Degré alcool	8,0
Extrait sec par litre. .	17 gr. 02].

4. Dosage des substances minérales (Cendres)

Méthode officielle allemande.

« Si le vin contient moins de 4 gr. d'extrait pour 100 cm³, on calcine avec précaution l'extrait obtenu d'après 3*a* ou 3*b*, sur une petite flamme que l'on déplace sous la capsule de platine. Le charbon formé est écrasé avec un gros fil de platine et on le lave à plusieurs reprises avec de l'eau chaude ; la solution obtenue est filtrée sur un petit filtre dont le poids des

cendres est faible et connu. Lorsque le charbon est complètement épuisé on introduit le filtre dans une capsule de platine, on sèche et on incinère complètement. Lorsque les cendres sont devenues blanches, on transvase le liquide filtré dans la capsule de platine, on évapore à sec, on humecte le résidu dans une solution de carbonate d'ammoniaque, on calcine faiblement, on laisse refroidir dans le dessiccateur et on pèse.

« Si le vin contient 4 gr. ou plus d'extrait pour 100 cm^3 on évapore 25 cm^3 de vin dans une capsule de platine spacieuse et on calcine le résidu avec beaucoup de précaution ; le charbon fortement boursoufflé est traité ensuite comme il est indiqué plus haut.

« *Calcul.* — Si a centimètres cubes de vin contiennent b grammes de substances minérales, 100 cm^3 de vin contiennent $x = 100 \times \frac{b}{a}$ grammes de substances minérales. »

Le dosage officiel des cendres par le procédé de lévigation facilite beaucoup la combustion du charbon, car par le lavage on élimine la majeure partie du carbonate de potassium et on empêche ainsi l'enrobement du charbon par les sels. En outre, cette méthode empêche la calcination du charbon en présence de carbonate de potassium et évite aussi l'erreur provenant de la réduction du carbonate par le charbon et de la volatilisation du potassium mis en liberté. Cependant même par cette méthode on n'obtient des résultats très exacts que si l'on évite toujours une forte calcination des cendres (par exemple, pour éviter les pertes de chlorure de de sodium). Par contre, on n'a pas encore insisté suffisamment sur le fait que le poids de cendres du vin, surtout si ces derniers sont riches en carbonate de potasse, dépend beaucoup de la rapidité de la pesée, car le carbonate de potasse très finement divisé absorbe rapidement l'humidité. Pour obtenir des résultats exacts il faut donc effectuer une double pesée de la façon suivante : après la première pesée on calcine doucement une seconde fois et après refroidissement on effectue une nouvelle pesée qui peut être alors très rapide puisque l'on connaît sensiblement le poids et qu'il n'y a plus à vérifier que les milligrammes.

En général, l'emploi du carbonate d'ammoniaque n'a pas d'influence sensible sur les résultats.

Le procédé consistant à faire fermenter le sucre des moûts avant le dosage des matières minérales (voir p. 565) est également très recommandable pour tous les vins qui contiennent beaucoup de sucre, mais il faudra préalablement éliminer l'alcool (Evaporer dans une fiole d'Erlenmeyer jusqu'à la moitié ou au tiers ; ramener au volume primitif avec de l'eau distillée afin que la teneur en sucre ne dépasse pas 16 à 18 o/o ; pour les vins doux très concentrés il faudra donc étendre au double volume ou plus car la fermentation a lieu plus rapidement et plus complètement dans les solutions peu concentrées; ensemencer avec de la levure pure ; laisser fermenter à 20-25°). On incinérera le contenu entier de la fiole, y compris la levure, les dépôts de tartre, etc. Dans ces conditions on pourra incinérer facilement et sans perte le résidu fourni par 50

ou 100 cm³ de vin. Au sujet de la détermination de l'alcalinité des cendres, voir au n° 14.

Méthode officielle française.

[Dans une capsule de platine à fond plat et de 7 cm. de diamètre, on évapore 25 ou 50 cm³ de vin. On chauffe le résidu à une température modérée environ une demi-heure sur une plaque de terre réfractaire L'extrait est ainsi carbonisé entièrement et n'émet plus de vapeurs. On place alors la capsule dans le moufle, qui ne doit être porté qu'au rouge naissant ; quand l'incinération est complète, on laisse refroidir la capsule dans un exsiccateur et on pèse rapidement. Si l'incinération ne s'effectue pas facilement, on laisse refroidir la capsule, on humecte les cendres encore charbonneuses avec quelques centimètres cubes d'eau, on dessèche et on chauffe à nouveau au rouge naissant. On répète au besoin cette opération jusqu'à disparition de tout résidu charbonneux ».

5. Dosage de l'acide sulfurique et du sulfate de potasse

Méthode officielle allemande.

« Dans un gobelet de verre, on acidulera 50 cm³ de vin avec de l'acide chlorhydrique et on chauffera sur une toile métallique jusqu'au commencement d'ébullition ; on ajoutera alors une solution chaude de chlorure de baryum (1 partie de chlorure de baryum cristallisé pour 10 parties d'eau distillée) jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. On laisse ce dernier se déposer et, en ajoutant une goutte de chlorure de baryum dans la solution claire qui est audessus du précipité, on vérifie que la précipitation de l'acide sulfurique est complète. On porte encore le tout à l'ébullition, on laisse reposer six heures dans un endroit chaud, on verse le liquide sur un filtre dont le poids des cendres est connu, on lave à plusieurs reprises avec de l'eau chaude, le précipité restant dans le gobelet de verre, on jette le précipité sur le filtre et on le lave avec de l'eau chaude jusqu'à ce que le filtrat ne trouble plus le nitrate d'argent. On sèche le filtre et le précipité, que l'on calcine et incinère dans un creuset de platine ; on humecte le contenu du creuset avec un peu d'acide sulfurique, on évapore ce dernier, on calcine faiblement et on pèse après avoir laissé refroidir dans le dessiccateur.

« *Calcul.* — Si 50 cm³ de vin ont donné *a* gr. de sulfate de baryte, 100 cm³ de vin contiennent :

$$x = 0{,}6869 \times a \text{ gr. d'acide sulfurique } (SO^3).$$

« Ces x gr. d'acide sulfurique (SO^3) contenus dans 100 cm³ de vin correspondent à :

$y = 14{,}958 \times a$ gr. de sulfate de potassium (K^2SO^4) dans 1 litre de vin. »

Si la teneur en acide sulfurique est faible, il sera préférable d'employer 100 cm³ de vin. Dans le cas des vins normaux, une addition de 1 cm³ de la solution de chlorure de baryum dans 200 cm³ de vin suffit pour la précipitation ; pour les vins fortement plâtrés, il en faut jusqu'à 5 cm³. Le dosage de l'acide sulfurique dans les vins présente des difficultés spéciales, car le précipité passe facilement à travers le filtre pendant le lavage, surtout dans le cas des vins mucilagineux et riches en sucre. Par suite, il faudra veiller à n'effectuer la précipitation que dans le vin bouillant et en ajoutant goutte à goutte une solution bouillante et étendue de chlorure de baryum. Après la précipitation, on laissera le précipité se déposer pendant six heures au moins sur le bain marie bouillant. On ajoutera le liquide évaporé. La filtration sera effectuée sur un double filtre à sulfate de baryte, et le liquide sera versé presque bouillant. Le filtrat ne commence généralement à passer trouble que lorsque le lavage est presque complètement terminé. Lorsque cela arrivera et pour ne pas avoir à filtrer à nouveau tout le liquide déjà passé on enlèvera ce dernier avant chaque nouveau lavage. L'addition d'une petite quantité d'acide chlorhydrique à l'eau de lavage bouillante empêche le passage du précipité à travers le filtre sans nuire à l'exactitude du dosage. On ne peut pas contrôler de cette façon la fin du lavage au moyen du nitrate d'argent, mais un opérateur expérimenté sait en général de quelle façon et pendant combien de temps il doit laver le précipité.

[Parmi les éléments minéraux contenus dans le vin, l'acide sulfurique est celui dont le dosage présente le plus d'importance, car il permet de reconnaître si le vin a ou n'a pas été plâtré.

Le vin contient par litre, à l'état normal, de 0,109 à 0,328 gr. d'acide sulfurique, quantités qui, transformées en sulfate de potassium, représentent 0,194 à 0,583 gr de ce sel.

Méthode officielle française de dosage du sulfate de potasse. — Essai approximatif. — « On prépare une solution renfermant par litre : 2 gr. 804 de chlorure de baryum cristallisé (correspondant à 2 gr. SO^4H^2) et 10 cm³ d'acide chlorhydrique.

« Dans trois tubes à essai on place 10 cm³ de vin et on ajoute dans le premier 5 cm³ de liqueur barytique, dans le deuxième 7 cm³ 5, et dans le troisième, 10 cm³. On agite, on chauffe, puis on filtre.

« Le filtrat limpide est divisé en deux tubes à essai. Dans le premier on ajoute 1 cm³ de solution de chlorure de baryum à 10 o/o et dans le second 1 cm³ d'acide sulfurique au dixième. On agite et on examine les deux tubes côte à côte ; si l'essai fait avec 5 cm³ de solution titrée de chlorure de baryum donne un trouble par SO^4H^2, c'est que le vin renferme moins de 1 gr. de sulfate de potasse par litre. On examine alors l'essai fait avec 7 cm³ 5 de liqueur barytique. Si SO^4H^2 donne un trouble, la quantité de sulfate de potasse est comprise entre 1 gr. et 1 gr. 5. Si, au contraire, c'est $BaCl^2$ qui donne le trouble, c'est que le vin contient plus de 1 gr. 5 de sulfate de potasse par litre, et on fait alors l'essai du troi-

sième tube, ce qui montre si la quantité de sulfate de potasse est comprise entre 1 gr. 5 et 2 gr., ou supérieure à 2 gr.

Dosage. — « 50 cm^3 de vin additionnés de 1 cm^3 d'HCl sont portés à l'ébullition ; on ajoute alors 2 cm^3 de solution de chlorure de baryum à 10 o/o, on fait bouillir pendant quelques instants, puis on laisse déposer à chaud pendant quatre à cinq heures. On recueille ensuite le sulfate de

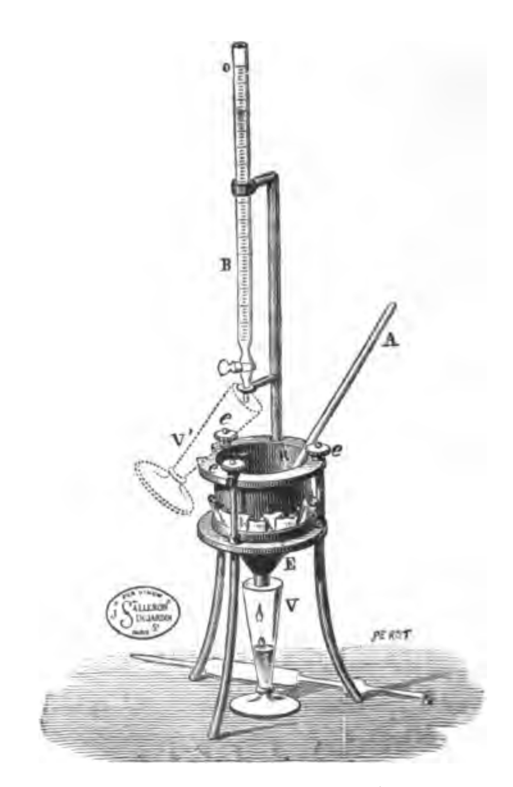


Fig. 253. — Gypsomètre de Salleron.

baryte qu'on calcine et qu'on pèse en observant les prescriptions classiques.

« Le poids obtenu × 14,94 donne K^2SO^4 par litre. Le résultat sera indiqué sous la forme : sulfates exprimés en SO^4K^2. »

Méthode volumétrique de Marty [1]. — Le procédé d'essai approximatif officiel n'est pas autre chose qu'une légère modification de la méthode de Marty ou de Poggiale, il est donc inutile de décrire de nouveau cette méthode.

Gypsomètre de J. Salleron. — L'appareil ou *gypsomètre* employé par Salleron et qui a été modifié par Dujardin [2] se compose essentielle-

[1] *Moniteur scientifique*, 1877, p. 990.
[2] *Notice sur les instruments de précision appliqués à l'Œnologie*, pages 241-248.

ment d'une burette à robinet B (fig. 253) et du récipient R, fermé à sa partie inférieure par un filtre mobile. Ce filtre se détache du récipient au moyen de trois écrous *e*, afin que l'on puisse remplacer les deux feuilles de papier de Berzelius qui le constituent. On place sous l'entonnoir E, dans lequel se trouve le filtre, un petit verre à expériences V. La burette, dont les grandes divisions, marquées 1, 2, 3, 4, etc., correspondent aux grammes de sulfate de potassium par litre de vin et les petites aux décigrammes, étant remplie jusqu'au zéro avec une solution titrée de chlorure de baryum, on verse dans le récipient R 20 cm³ du vin à essayer et 20 cm³ d'eau distillée, puis on laisse filtrer. On tourne alors le robinet de la burette et on fait couler dans le récipient avec le vin, par exemple, 5 petites divisions de la solution barytique, puis on agite le mélange; on verse ensuite dans le récipient R le mélange d'eau et de vin qui avait déjà été recueilli sous le filtre, en mettant à la place du verre V qui le contenait un autre verre vide. Quand on a recueilli dans ce dernier une quantité de liquide filtré suffisante (environ 25 à 20 mm. de hauteur), on l'enlève en le remplaçant par un autre verre vide, afin de ne pas perdre de vin, et on y fait tomber en le portant sous la burette (voir la figure), une ou deux gouttes de solution de chlorure de baryum ; si le liquide se trouble, cela indique qu'il renferme encore du sulfate de potassium ; on fait alors couler dans le récipient une nouvelle quantité de liqueur titrée, jusqu'à la division de 1 gr., on reverse dans le récipient le liquide du premier essai, on lave le verre avec un peu d'eau distillée, qu'on ajoute aussi dans le récipient et l'on agite. Sur le produit d'une nouvelle filtration recueilli dons un nouveau verre bien propre, on vérifie encore une fois l'action d'une goutte de chlorure de baryum, et si le liquide filtré se trouble encore, *on continue l'opération jusqu'à ce que le produit de la filtration ne se trouble plus par l'addition d'une ou deux gouttes de la liqueur titrée*. On lit alors sur la burette la division correspondant au niveau du liquide et cette division représente en grammes et décigrammes la proportion du sulfate de potassium contenu dans un litre du vin soumis à l'essai].

6. Dosage des acides libres (acidité totale)

Méthode officielle allemande.

« On porte 25 cm³ de vin jusqu'à commencement d'ébullition et on titre le liquide chaud avec une solution de soude qui sera au moins 1/4 normale. Si on emploie une lessive normale, il faut se servir de burettes d'une capacité d'environ 10 cm³ permettant d'évaluer 1/100 de cm³. Le point de saturation sera déterminé en déposant une goutte de liquide sur du papier de tournesol violet sensible ; ce point est atteint lorsqu'une goutte déposée sur le papier de tournesol sec ne le rougit plus. Les acides libres sont calculés en acide tartrique.

« *Calcul.* — Si pour la saturation de 25 cm³ de vin il a fallu *a* cm³ de

soude 1/4 normale, 100 cm³ de vin contiennent : $x = 0{,}075 \times a$ gr. d'acides libres (acidité totale), calculés en acide tartrique.

« En employant de la soude 1/3 normale, la formule devient :

$x = 0{,}1 \times a$ gr. d'acides libres (acidité totale), calculés en acide tartrique. »

Le chauffage du vin a d'abord pour but de chasser l'acide carbonique. Pour arriver à ce résultat, il faut aller jusqu'au commencement de l'ébullition, mais d'un autre côté un chauffage trop prolongé causerait des erreurs encore plus grandes, car l'acide acétique pourrait se volatiliser. En outre, le titrage du vin chaud fournit une réaction plus nette ainsi que HALENKE et MOSLINGER ont été les premiers à l'indiquer[1]. On ne commence à faire des touches que lorsque le changement de coloration du vin lui-

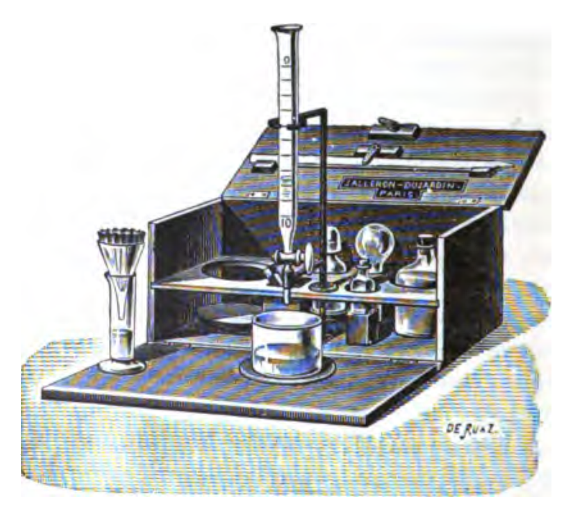


Fig. 254. — Nécessaire acidimétrique.

même indique que l'on approche du point de saturation. D'après l'auteur, le papier de tournesol bleu violet bien préparé donne des résultats aussi nets que le papier à l'azolithmine [matière colorante extraite du tournesol] qui a été très préconisé de différents côtés. Il est toujours d'une importance capitale d'employer une lessive exempte d'acide carbonique, de déterminer toujours de la même façon la réaction finale et d'opérer, pour le titrage de la lessive, de la même façon que pour le dosage de l'acidité. Le meilleur procédé pour obtenir des résultats constants est de contrôler continuellement le travail en titrant dans des quantités pesés d'acide pur. Ce titrage sera effectué très avantageusement avec du bitartrate de potasse purifié par cristallisation, finement pulvérisé et séché à 100° (poids moléculaire : 188,2 ; on en dissout 2 gr. dans un gobelet de verre,

[1] *Zeitschr. f. anal. Chem.*, 34, 277 : on trouvera également là des communications détaillées sur le dosage de l'acidité du vin.

on ajoute avec une burette la quantité de lessive de soude approximativement nécessaire à la saturation, puis on chauffe et on achève le titrage. 2 gr. de bitartrate nécessitent 31,9 cm³ de lessive alcaline 1/3 normale).

Il faut beaucoup de soin pour reconnaître la fin du titrage dans le cas des vins rouges très colorés, car leur couleur passe au bleu-noir foncé quand on approche du point de saturation.

Méthode officielle française.

« On peut employer l'un des trois procédés suivants :

« 1° On mesure 5 cm³ de vin au moyen d'une pipette à deux traits ; on les place dans un verre à fond plat de 7 cm. de diamètre ; on amène à 80 degrés environ en plaçant pendant un instant sur le bain-marie, de manière à chasser CO^2, on laisse refroidir et on ajoute 5 gouttes de solution alcoolique de phénolphtaléine à 1 o/o, puis on verse de la soude N/20 placée dans une burette. On a soin de placer le vase de verre au-dessus d'une feuille de papier blanc et à une distance de quelques centimètres. En se placant en face de la lumière, on saisit très facilement les variations de la couleur du liquide. On verse la soude goutte à goutte et et en agitant. On observe le virage de la couleur du vin *qui se produit avant la saturation complète* Lorsque celle-ci est terminée, la dernière goutte de soude que l'on ajoute donne une coloration *rose* qui ne disparaît pas par l'agitation du liquide.

« Soit n le nombre de centimètres cubes de liqueur alcaline employée : $n \times 0{,}49$ donne l'acidité, totale exprimée en SO^4H^2 par litre ;

« 2° On se sert, comme indicateur, de papier sensible de tournesol, en procédant par essais à la touche ;

« 3° Au lieu de liqueur titrée de soude, on emploie l'eau de chaux titrée, sans ajouter d'indicateur ; la neutralisation est indiquée par l'apparition d'un trouble et de flocons foncés qui se rassemblent très vite. »

La coloration rose dont il est parlé au premier procédé ne présente jamais franchement cette teinte ; elle est influencée par la couleur prise par la matière colorante du vin sous l'action de la liqueur alcaline.

Ainsi qu'on le remarque, le deuxième procédé est analogue à la méthode allemande avec cette différence toutefois que le titrage a lieu à froid et non à chaud.

Enfin l'emploi d'eau de chaux titrée avait été recommandé par PASTEUR [1].

La méthode officielle recommande d'opérer sur 5 cm³ de vin, c'est un volume bien minime si l'on tient compte des causes d'erreurs qui peuvent se produire.

PASTEUR a recommandé d'opérer de préférence sur 10 cm³ de liquide et de conduire l'opération de la façon suivante :

[1] PASTEUR, *Etudes sur le vin*, 2e édit., p. 265.

Dans un gobelet en verre mince bien transparent, on verse 10 cm³ de vin exactement mesurés, puis on place le vase sous le récipient de la machine pneumatique, afin de chasser la presque totalité du gaz acide carbonique que le vin tient en dissolution [1]. Cela fait, on pose le gobelet sur une feuille de papier blanc et on y verse, à l'aide d'une burette graduée, une solution de chaux titrée, comme il a été dit page 621, en ayant soin d'agiter après chaque addition et d'observer attentivement les modifications qui se produisent au sein du liquide ; aussitôt que l'on voit apparaître un nuage floconneux de couleur brune, on arrête l'addition de l'eau de chaux ; il ne faut plus alors que quelques gouttes de celle-ci pour que le nuage, prenant plus de consistance, se divise en flocons de couleur foncée, qui nagent au milieu du liquide. Lorsque ce terme est atteint, on lit sur la burette le volume d'eau de chaux employé. On calcule le résultat de l'analyse de la même manière que pour le moût, en exprimant l'acidité en acide sulfurique.

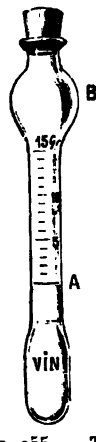


Fig. 255. — Tube acidimétrique Dujardin.

Si, par exemple, il a fallu pour saturer les 10 cm³ de vin, 22 cm³ 8 d'eau de chaux, dont 28 cm³ = 10 cm³ H^2SO^4, le poids par litre d'acide sulfurique équivalent à l'acide neutralisé sera égal à :

$$\frac{6,125 \times 22,8}{28} = 4 \text{ gr. } 98,$$

c'est-à-dire qu'un litre du vin essayé contient une quantité d'acide équivalente à 4 gr. 98 d'acide sulfurique. Le degré d'acidité des vins varie entre 1 gr. 38 et 8 gr. 11 d'acide sulfurique par litre.

Nous avons exposé à propos de l'acidimétrie des moûts tout l'intérêt que présente pour la viticulture et pour le producteur le dosage de l'acidité du jus de raisin au moment de la vendange. Le dosage de l'acidité totale des vins joue également un grand rôle au point de vue chimique et analytique dans la recherche des falsifications (mouillage et vinage) ; nous en parlerons plus loin.

Afin de faciliter ce dosage, on a proposé toute une série d'acidimètres; nous nous bornerons à décrire celui de Dujardin dont la manipulation est des plus simples.

Tube acidimétrique Dujardin. — Cet appareil (fig. 255) se compose d'un tube gradué portant à la partie inférieure une partie renflée destinée à recevoir le vin et jaugeant 10 cm³. On utilise une liqueur de soude titrée[2] de telle manière que le nombre de centimètres cubes de réactif versé dans

[1] Cette précaution est surtout utile quand on a affaire à des vins nouveaux ou à des vins montés, qui sont toujours plus ou moins chargés d'acide carbonique (Pasteur).

[2] 10 cm³ de solution de soude neutralisent 10 cm³ d'acide sulfurique à 10 gr. par litre.

10 cm³ du moût ou du vin à essayer représente directement l'acidité totale exprimée en grammes d'acide sulfurique par litre.

Il existe également d'autres appareils utilisant la même liqueur et dont la graduation donne directement l'acidité en grammes d'acide tartrique par litre.

Une échelle est d'ailleurs jointe aux appareils et donne la comparaison entre l'acdité exprimée en acide sulfurique et celle exprimée en acide tartrique.

Quelle que soit la graduation adoptée, le mode d'emploi de l'appareil est le même :

1° *Moûts et vins blancs.* — Verser du vin dans le tube jusqu'au trait A, ajouter 2 gouttes de phtaléine, puis verser de la soude titrée par petites quantités jusqu'à obtention d'une teinte rose persistante. On lira alors sur le tube tenu verticalement la richesse acide du moût ou du vin exprimée en grammes et décigrammes d'acide sulfurique ou tartrique par litre ;

2° *Moûts et vins rouges.* — Opérer comme précédemment sans ajouter de phtaléine, car la matière colorante du vin est elle-même un réactif très sensible. Le point de virage est celui où le vin a pris une teinte noire

Fig. 256. — Règle acidimétrique de Mathieu.

après avoir passé par les teintes suivantes : carmin, carmin foncé, violet lie de vin.

Règle acidimétrique de Mathieu (fig. 256). — L'acidité du vin ou du moût n'est pas due à un acide unique, mais bien à un grand nombre d'acides : tartrique, malique, succinique, acétique, etc. En France, l'acidité est généralement exprimée en acide sulfurique, mais on peut désirer le rapporter à un acide différent. Pour cela il suffit de multiplier l'acidité exprimée en acide sulfurique par les facteurs suivants, selon l'acide auquel on veut rapporter l'acidité :

Acide tartrique	1,53
Acide citrique	1,43
Acide acétique	1,23
Acide malique	1,36
Bitartrate de potasse	3,83

Pour éviter tout calcul de ce genre, M. Mathieu a fait construire une règle acidimétrique munie d'un curseur et qui donne non seulement les richesses acides désirées, mais aussi la quantité de tartrate neutre de potasse ou de carbonate de chaux nécessaires pour saturer un excès d'acidité lorsque la désacidification est autorisée.

7. Dosage des acides volatils

Méthode officielle allemande.

« On introduit 50 cm³ de vin dans un ballon rond de 200 cm³ de capacité et on ferme ce dernier à l'aide d'un bouchon de caoutchouc à deux trous. Dans le premier trou on introduit un tube de verre plongeant jusqu'au fond du ballon, étiré en pointe fine partie à la inférieure et courbé à angle obtus à la partie supérieure ; dans le second trou on introduit un tube muni d'une boule et relié à un réfrigérant de Liebig. On recueille les produits de la distillation dans un flacon de 300 cm³ de capacité qui porte un trait limitant 200 cm³. Les acides volatils sont distillés et entraînés à l'aide de vapeur d'eau. Dans ce but on réunit, par un tube de caoutchouc, le tube plongeant jusqu'au fond du ballon avec une fiole munie d'un tube de sûreté et servant à produire un vif courant de vapeur d'eau. On chauffe le ballon contenant le vin avec une flamme en faisant passer un courant de vapeur d'eau et on s'arrange pour réduire à 25 cm³ le volume du vin, à partir de ce moment on règle l'opération de façon à ce que le volume de ce dernier ne change plus. On arrête la distillation lorsqu'il a passé environ 200 cm³ de liquide. On ajoute au distillat de la phtaléine du phénol et on titre les acides au moyen d'une lessive alcaline titrée. Les acides volatils seront calculés en acide acétique ($C^2H^4O^2$).

« *Calcul.* — Si pour la saturation des acides volatils provenant de 50 cm³ de vin il a fallu a centimètres cubes de soude décinormale, 100 cm³ de vin contiennent :

$x = 0{,}012 \times a$ grammes d'acides volatils calculés en acide acétique ($C^2H^4O^2$). »

Les dosages d'acides volatils exécutés dans différents laboratoires d'après la méthode officielle ne concordent souvent pas d'une façon satisfaisante. La cause de ces différences réside peut-être dans le fait que certains points importants au point de vue des résultats ne sont pas suffisamment précisés dans l'instruction. La distillation doit être conduite de façon à ce que le vin soit réduit à 25 cm³ peu après le commencement de l'ébullition afin que pendant plus longtemps la vapeur d'eau soit dirigée dans le vin très concentré. Le courant de vapeur d'eau doit être vif. Pour le produire on peut se servir avec avantage du générateur de vapeur décrit par Kulisch (fig. 257), qui peut suffire amplement pour trois dosages simultanés. Le générateur doit être rempli avec de l'eau distillée et le tube par lequel la vapeur passe dans le vin doit être étiré en pointe. Pour obtenir 200 cm³ de distillat il faut environ 45 minutes. Lors du titrage des acides volatils on se rappellera que le distillat contient souvent des quantités notables d'éthers (surtout de l'éther acétique) qui rendent peu sûre la détermination du point de satu-

ration. Il ne faudra donc pas ajouter toujours de la lessive si la coloration rouge de l'indicateur disparaît au bout de quelques temps par suite de la saponification des éthers ; on s'arrêtera lorsque la coloration sera nettement rouge et persistera quelques instants.

Après le passage des 200 cm³, le distillat ayant encore une réaction acide, on a voulu en déduire que la distillation de 200 cm³ n'est pas suffisante pour entraîner tous les acides volatils dans le distillat. Cette prétention est injustifiée. Dans le dosage des acides volatils il s'agit de déterminer les acides qui par suite de leur grande volatilité déterminent l'ascescence des vins, et en première ligne l'acide acétique. Les acides volatils du vin passent en majeure partie dans les 100 premiers centimètres cubes (environ 80 o/o et même plus pour les vins très piqués). On peut d'ailleurs aisément se rendre compte, en employant des quantités connues d'acide acétique, que les quantités d'acide acétique maxima pouvant exister dans le vin passent complètement dans les 200 cm³ de distillat.



Fig. 257. — Générateur de vapeur.

En employant un courant de vapeur très vif les quantités d'acides contenues dans les derniers 50 cm³ du distillat ne correspondent qu'à environ 0,1 à 0,2 cm³ de lessive 1/3 normale. Si après avoir obtenu 200 cm³ on continue la distillation on obtient, pour la plupart des vins, de nouvelles quantités d'acides (correspondant à 0,1-0,2 cm³ de levure 1/3 normale pour 100 cm³ de distillat) qui sont très insignifiantes. Chaque nouvelle distillation en redonnera à peu près les mêmes quantités tant que l'on fera passer de la vapeur d'eau à travers le résidu. En général, et si la distillation a été bien conduite il ne s'agira plus d'acide acétique mais d'acides relativement moins volatils et surtout d'acide lactique.

Depuis que l'on a reconnu d'une façon certaine la présence régulière de l'acide lactique dans presque tous les vins, la question de l'influence de cet acide sur le dosage des acides volatils a soulevé de nombreuses controverses. Il n'est pas douteux que cet acide est jusqu'à un certain point entraîné par la vapeur d'eau, mais son entraînement dépend essentiellement des conditions de la distillation. Partheil [2] a démontré que l'acide lactique était entraîné par la vapeur d'eau sous pression et on a souvent exagéré l'influence de cet acide sur le dosage des acides volatils. On ne peut d'ailleurs se rendre compte de l'influence exercée par cette cause d'erreur sur la méthode officielle qu'en déterminant la volatilité de l'acide lactique dans les conditions exactes de la méthode pres-

[1] *Zeitschr. f. angew. Chem.*, 10 (1897). Constructeurs : Ehrardt et Metzger, successeurs, Darmstad.

[2] *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm.*, 5, 1053 (1902).

crite. Conformément aux résultats de F. Utz[1] nous avons trouvé que la quantité d'acide lactique entraîné augmentait avec la teneur de la solution. Pour 0 gr. 08 d'acide lactique dans 100 cm^3, ce qui correspond aux vins les plus pauvres en acide lactique, on a trouvé dans les 200 cm^3 de distillat, obtenus en partant de 50 cm^3 de solution acide, une quantité d'acide lactique correspondant à 0,2 cm^3 de lessive alcaline 1/3 normale, pour 0 gr. 34 une quantité d'acide correspondant à 0,4 cm^3 et pour 0 gr. 87, ce qui est une teneur très élevée qui n'est jamais atteinte, on a trouvé une quantité d'acide correspondant à 1 cm^3 1. Par conséquent, l'influence de faibles quantités d'acide lactique est tout à fait insignifiante et pour des vins très riches en acide lactique elle peut atteindre une valeur correspondant à 0 gr. 04 d'acide acétique dans 100 cm^3. Il faut encore noter que les quantités d'acide lactique passées à la distillation dans les cas cités précédemment diminuent rapidement lorsque l'on continue la distillation.

Méthode officielle française.

[Contrairement à ce qui se fait en Allemagne il n'existe pas de dosage direct officiel des acides volatils en France. Les acides volatils sont dosés par différence après avoir déterminé directement les acides fixes comme il est dit plus loin. Voici d'ailleurs le texte officiel français :

Acidité volatile. — « En soustrayant l'acidité fixe de l'acidité totale, on obtient l'acidité volatile.

Acidité volatile libre et combinée. — « Quand le vin renferme une grande quantité de cendres et que celles-ci sont riches en carbonates alcalins, on peut soupçonner que le vin a été partiellement saturé par une substance alcaline. On n'obtient pas alors dans l'essai précédent la totalité des acides volatils. On effectue, dans ce cas, une autre opération dans laquelle on met en liberté ces acides volatils par un excès d'acide tartrique :

« 5 cm^3 de vin placés dans un vase de verre de 7 cm. de diamètre et 25 mm. de hauteur sont additionnés de 5 cm^3 de solution N/20 d'acide tartrique dans l'alcool à 20°. On opère ensuite comme on le fait pour la détermination de l'extrait dans le vide. Sur le résidu on verse 5 cm^3 de solution de soude N/20 (ou si le titre des solutions n'est pas absolument exact, on emploie le volume de soude nécessaire pour neutraliser exactement les 5 cm^3 de solution tartrique employés), on opère la dissolution du résidu et on titre comme précédemment; l'acidité ainsi obtenue, défalquée de l'acidité totale, donne l'acidité correspondant aux acides volatils totaux (libres et combinés).

« En opérant ainsi sur des vins normaux, on obtient pour les acides volatils totaux un chiffre un peu plus élevé que pour les acides volatils directs (0,1 à 0,3 en plus); mais la différence entre les deux chiffres est

[1] *Chem. Ztg.*, 29, 363 (1905).

plus considérable dans les vins qui ont été partiellement saturés ou dépiqués. »

Procédé Roos *et* Mestrezat [1]. — La méthode consiste à effectuer une distillation du vin dans le vide et à doser l'acidité fixe du résidu, et si l'on veut l'acidité volatile, en employant un dispositif spécial pour condenser le distillat. Elle a l'avantage d'être beaucoup plus rapide que le procédé officiel français (la dessiccation de l'extrait dans le vide dure quatre jours) et même que le procédé officiel allemand, puisque l'opération ne dure que 15 minutes; elle a été adoptée par les laboratoires du Ministère des Finances.

L'appareil se compose d'un simple ballon de 200 cm³ environ à col

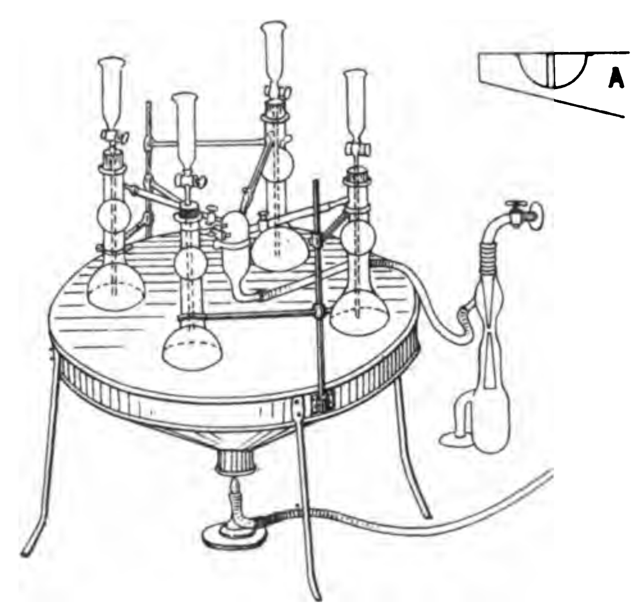


Fig. 258. — Dispositif de Ross et Mestrezat pour le dosage de l'acidité volatile (La figure A montre la façon dont sont disposés les deux lames de cuivre destinées à soutenir les ballons).

étroit renflé d'une boule et munie d'une tubulure latérale; il est obturé par un bouchon de caoutchouc qui traverse un tube à entonnoir à robinet.

Le ballon baigne dans l'eau d'une capsule formant bain-marie et se trouve en relation par sa tubulure latérale avec une trompe à vide.

On chauffe le bain-marie au voisinage de l'ébullition et on introduit dans le matras quelques fragments de ponce lavés aux acides puis à l'eau.

On laisse écouler par le tube à entonnoir 20 cm³ de vin exactement mesurés; il importe de procéder avec précaution en pinçant dans les

[1] Congrès de Bordeaux, *Bulletin de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist.*, juillet-août 1907.

premiers instants, entre le pouce et l'index, le caoutchouc reliant le ballon à la trompe afin d'éviter une ébullition trop brusque.

On règle ensuite l'aspiration de la trompe avec une pince à vis et l'opération se poursuit très régulièrement.

On la pousse jusqu'à ce qu'il ne reste plus que 2 ou 3 cm³ de liquide environ; à ce moment, sans rien arrêter, on introduit par le tube à entonnoir 20 cm³ d'eau (1er lavage) qu'on réduit à 5 ou 6 cm³; on opère encore un second lavage avec 20 cm³ d'eau et on arrête l'évaporation quand le volume est réduit à 10 cm³ environ.

Un simple titrage acidimétrique à la soude décinormale donne l'acidité fixe. Par différence avec l'acidité totale du vin privé d'acide carbonique on obtient l'acidité volatile.

Lorsqu'on a un grand nombre de dosages à effectuer on peut employer l'appareil à quatre ballons de la figure 258. Il est seulement nécessaire d'employer des ballons assez minces et une trompe puissante de façon à maintenir dans les quatre matras une température et une dépression voulue.

Pour vérifier sous pression réduite et dans les conditions indiquées l'égalité ac. fixe + ac. volat. = acid. totale, on peut employer un appareil plus compliqué pour condenser les acides volatils. Il se compose du ballon précédent auquel font successivement suite un réfrigérant et un flacon destiné à recueillir les produits de la distillation. On fait le vide à l'aide d'une trompe et quand le robinet de communication avec cette dernière est fermé, l'appareil se trouve être absolument clos; c'est dans ces conditions que s'opère la distillation.

Les résultats donnés par cette méthode sont excellents, les acides fixes ne sont nullement altérés. Même lorsque les vins contiennent de l'acide lactique il suffit de ne pas pousser la concentration de 20 cm³ de vin au delà de 2 à 3 cm³ pour ne pas avoir d'entraînement de cet acide. Il suffira donc en présence de cet acide de ne pas pousser la distillation au delà de 5 cm³ pour conserver toute la rigueur des résultats. Cette méthode n'a qu'un seul inconvénient, elle nécessite l'emploi d'une trompe que tous les laboratoires ne possèdent pas. MM. Roos et Mestrezat ont tourné la difficulté en étudiant un dispositif spécial où l'air est chassé de l'appareil par simple ébullition d'eau introduite dans le ballon.

L'appareil vidé d'air, et le robinet de sortie de vapeur fermé on actionnerait le réfrigérant et le vide se produisant, l'opération se continuerait comme précédemment.

M. L. Mathieu, directeur de la station œnologique de Beaune a modifié le procédé Gayon pour le dosage de l'acidité volatile et en a fait une méthode simple et rapide destinée surtout aux viticulteurs et négociants en vins.

Procédé Pasteur et Gayon, *modifié par* L. Mathieu. — L'appareil se compose d'un ballon muni d'un tube à entonnoir obturé par un bouchon, le ballon est relié par un autre tube à un serpentin réfrigérant destiné à condenser les produits de la distillation, que l'on reçoit dans une éprou-

vette graduée. On introduit dans le ballon 10 cm^3 de vin, on le porte à l'ébullition de façon à distiller 4 cm^3, on laisse un peu refroidir et on ajoute dans le ballon 6 cm^3 d'eau, on fait bouillir à nouveau et on distille 8 cm^3. On répète trois fois cette opération, ce qui fait quatre distillations successives. On a ainsi distillé en quatre fois 24 cm^3 qui contiennent les 10/11 de l'acidité volatile du vin soumis à l'essai. On titre alors au moyen de soude l'acidité du distillat, on lui ajoute 1/10 de sa valeur et on l'exprime en grammes d'acide acétique par litre.

Le dosage complet demande environ 20 minutes ; on peut même si l'on

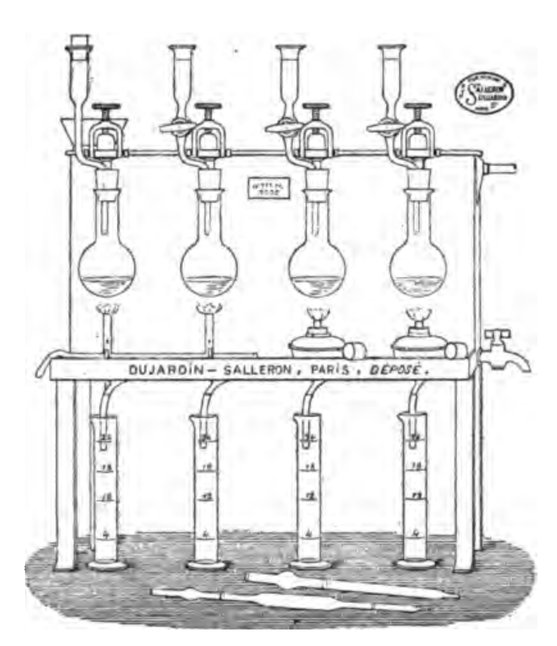


Fig. 259. — Appareil multiple pour le dosage de l'acidité volatile par le procédé L. Mathieu.

a de nombreux dosages à effectuer opérer encore plus rapidement en se servant d'un appareil disposé en batterie et permettant de conduire quatre opérations simultanément (fig. 259).

L'acidité volatile des vins normaux est très variable, mais généralement assez faible, car elle ne représente pas beaucoup plus du 1/4 (vins d'Algérie) au 1/10 (vins de France de bonne composition) de l'acidité totale dans les vins faits.

L'acidité volatile croit beaucoup dans les vins atteints d'ascescence, et son dosage permet de suivre le développement de la maladie pour y remédier dans la mesure du possible.]

8. Dosage des acides non volatils (Acidité fixe).

Méthode officielle allemande.

« La quantité d'acides non volatils contenus dans le vin sera donnée en acide tartrique et déterminée par le calcul.

Soient :

« a le nombre de grammes d'acides libres contenus de 100 cm³ de vin et exprimés en acide tartrique.

« b le nombre de grammes d'acides volatils contenus dans 100 cm³ de vin et exprimés en acide acétique.

« x le nombre de grammes d'acides non volatils contenus dans 100 cm³ de vins et exprimés en acide tartrique.

« On a :

$$x = (a - 1,25\ b).$$

[*Méthode officielle française.*

« On utilise l'extrait dans le vide. On ajoute à celui-ci 5 cm³ d'eau environ ; on porte le vase à une douce chaleur et, quand la dissolution de l'extrait est entièrement obtenue, on effectue le titrage comme ci-dessus » (Voir Acidité totale, p. 621).]

9. Dosage de la glycérine.

Méthode officielle allemande.

« a) Vins contenant moins de 2 gr. de sucre par 100 cm³. On évapore 100 cm³ de vin à environ 10 cm³ dans une capsule de porcelaine au bain-marie ; on mélange le résidu avec environ 1 gr. de sable quartzeux et une quantité suffisante de lait de chaux (à 40 o/o d'hydrate) pour qu'il y ait 1,5 à 2 cm³ de lait par gramme d'extrait. Le mélange est évaporé jusqu'à sec et on ajoute au résidu humide environ 5 cm³ d'alcool à 96° volumétriques. On détache avec une spatule, la masse adhérent aux parois de la capsule et on réduit le tout en bouillie fine au moyen d'un petit pilon, en ajoutant de petites quantités d'alcool à 96°. On rince la spatule et le pilon avec de l'alcool de même concentration. On chauffe la capsule au bain-marie en agitant continuellement jusqu'à ce que l'ébullition commence et on verse le liquide alcoolique trouble dans une fiole de 100 cm³ au moyen d'un petit entonnoir. Le résidu pulvérulent restant dans la capsule est agité de nouveau à chaud avec 10 à 12 cm³ d'alcool à 96° et le liquide obtenu versé dans le ballon de 100 cm³ ; cette opération est répétée jusqu'à ce que la quantité de liquide atteigne environ 95 cm³ et le résidu insoluble reste dans la capsule. On rince alors le petit entonnoir placé sur la fiole, on refroidit celle-ci à 15°C. et on complète à 100 cm³ avec de l'alcool à 96°. Après avoir bien mélangé, on filtre l'alcool sur un filtre à plis placé au-dessus d'une éprouvette graduée. On en

prélève 90 cm³ que l'on évapore au bain-marie, dans une capsule de porcelaine, en évitant une vive ébullition de l'alcool. Le résidu est repris par de petites quantités d'alcool absolu, la solution est versée dans une éprouvette graduée, bouchée et la capsule lavée avec de petites quantités d'alcool absolu, jusqu'à ce que la solution alcoolique mesure exactement 15 cm³. On lui ajoute à trois reprises 7,5 cm³ d'éther absolu et on secoue énergiquement après chaque addition. On laisse alors reposer l'éprouvette bouchée jusqu'à ce que la solution éthéro-alcoolique soit devenue complètement claire, et on la transvase dans un flacon à pesée bouché à l'émeri. Après avoir lavé l'éprouvette avec environ 5 cm³ d'un mélange de 1 volume d'alcool absolu pour 1 vol. 1/2 d'éther absolu et avoir joint ce liquide à celui déjà contenu dans le flacon à pesée, on évapore le liquide éthéro-alcoolique sur un bain-marie chaud mais non bouillant en évitant une ébullition tumultueuse. Lorsque le résidu est devenu sirupeux, on place le flacon dans une étuve à eau bouillante pendant une heure, on laisse refroidir dans le dessiccateur et on pèse.

« *Calcul.*— Si on a pesé *a* grammes de glycérine, 100 cm³ en contenaient :

$$x = 1{,}111 \times a \text{ grammes.}$$

« *b*) Vins contenant 2 gr. ou plus de sucre par 100 cm³. On chauffe au bain-marie 50 cm³ de vin dans un ballon spacieux, on ajoute 1 gr. de sable quartzeux, puis du lait de chaux en petites quantités jusqu'à ce que le mélange devenu d'abord foncé forme une couleur plus claire et présente une odeur alcaline. On chauffe alors le mélange au bain-marie en agitant continuellement. Après refroidissement on ajoute 100 cm³ d'alcool à 96°, on laisse le précipité qui s'est formé se déposer, on filtre la solution alcoolique et on lave le résidu avec de l'alcool à 96°. Le filtrat est évaporé et le résidu traité ensuite comme il est indiqué au nº 9 *a*.

« *Calcul.*— Si on a pesé *a* grammes de glycérine, 100 cm³ de vin en contenaient :

$$x = 2{,}222 \times a \text{ grammes}$$

Remarque. — Lorsque les résultats du dosage du sucre ne sont pas indiqués, il faut toujours dire si le dosage de la glycérine a été effectué suivant 9 *a* ou 9 *b*. »

On a reconnu d'une façon unanime que, par cette méthode, on n'obtient pas de la glycérine pure à peser et qu'on ne peut éviter complètement les pertes (volatilisation pendant l'évaporation, entraînement de glycérine dans le précipité donné par l'éther [1]). La méthode toute entière est donc conventionnelle et il est absolument nécessaire de suivre très exactement les prescriptions indiquées pour obtenir des résultats comparables. La méthode devient particulièrement difficile et peu sûre dans le cas des vins doux. Toutefois le dosage de la glycérine a, sous cette forme, une grande importance même à côté des méthodes nouvelles et peut-être plus exactes,

[1] Voir aussi : KULISCH, *Forschungs berichte für Lebensmittel*, usw. 1, 280.

car on possède seulement pour cette ancienne méthode officielle de nombreuses déterminations pouvant servir de comparaison. Pendant l'évaporation du vin avec la chaux on évitera la formation de croûtes afin que toute la masse reste grumeleuse et humide (triturer le résidu avec un agitateur en verre à la fin de l'évaporation). L'alcool employé pour traiter le résidu ne doit jamais entrer réellement en ébullition afin d'éviter les pertes par projections. Pour éviter l'évaporation de l'alcool on couvrira l'entonnoir pendant la filtration des 100 cm³ d'extrait alcoolique. Quelquefois le filtrat peut ne pas atteindre tout à fait 90 cm³ ; dans ce cas on le mesurera, on l'emploiera en entier et on tiendra compte de la différence dans le calcul (par exemple $x = \frac{a \times 100}{86,5}$ si on a obtenu 86,5 cm³ de filtrat. Lors de l'évaporation du filtrat l'alcool ne devra jamais bouillir (pertes de glycérine !). La solution de glycérine dans l'alcool éthéré ne se clarifie pas suffisamment d'elle-même dans le cas de certains vins ; il faudra alors la filtrer sur un petit filtre qui sera lavé ensuite avec de l'alcool éthéré. Pendant l'évaporation de la solution éthéroalcoolique il faut éviter une ébullition tumultueuse, pour cela il est bon de laisser s'évaporer d'abord la majeure partie de l'éther dans un endroit chaud.

[Les méthodes officielles françaises ne parlent pas du dosage de la glycérine dans les vins ; cependant ce dosage a une certaine importance car il permet de déceler certaines fraudes. En effet, d'après Pasteur, dans un vin naturel le rapport entre le degré alcool et la teneur en glycérine est à peu près constant ; Gautier [1] indique qu'il varie entre 1/10 et 1/14. Le dosage de la glycérine permettra donc dans une certaine limite de reconnaître le mouillage. Si le vin naturel a été additionné d'eau et de glycérine, on peut reconnaître l'addition de cette substance à l'excès de glycérine par rapport à l'alcool. D'autre part si le vin a été en même temps viné, mouillé et glycériné le rapport $\frac{\text{alcool}}{\text{glycérine}}$ peut rester normal, mais la faiblesse de l'extrait par rapport à l'alcool et la quantité proportionnellement élevée de glycérine dans l'extrait, peuvent permettre de déceler la fraude. Enfin on a proposé le dosage de la glycérine pour différencier les mistelles des vins de liqueur, en effet les mistelles contrairement aux vins de liqueur, ne doivent pas contenir de glycérine ce produit étant essentiellement dû à la fermentation.

D'après Ch. Girard la teneur en glycérine des vins naturels ne dépasse pas 8 gr. par litre. Le vin en contient généralement de 4 à 6 gr.

La méthode de Pasteur [2] repose sur le traitement par un mélange d'alcool et d'éther.

Procédé Pasteur. — On décolore par le noir animal 250 cm³ de vin, on les évapore doucement à 60°-70° pour réduire à 100 cm³ et l'on sature par quelques grammes de chaux éteinte. On termine ensuite l'évaporation

[1] Gautier, *Sophistication des vins*, p. 21 et 187.
[2] *Annales de chimie et de physique*, t. LVIII, p. 334 et 422.

dans le vide sec, et on traite le résidu par un mélange de 1 partie d'alcool à 92° et 1,5 d'éther à 62°. Le liquide éthéré est filtré, évaporé doucement, desséché dans une capsule taré et finalement pesé. C'est de la glycérine presque pure.

Les procédés les plus employés en France pour le dosage de la glycérine sont ceux de Trillat, de Bordas et Raczkowski, et de X. Rocques qui convient spécialement pour les liquides très sucrés comme les mistelles et les vins de liqueur.

Procédé de Trillat. — Il est basé sur la solubilité de la glycérine dans l'éther acétique et donne une glycérine dont la teneur en cendres est beaucoup plus faible que celle de la glycérine extraite par le mélange d'alcool et d'éther. Il donne également de très bons résultats dans le cas des vins ayant été additionnés d'une forte proportion de glucose (jusqu'à 30 gr. par litre).

On verse 50 cm³ de vin dans une capsule en nickel ou en argent et on évapore au bain-marie à 70° environ les 2/3 du liquide. On ajoute 5 gr. de noir animal, on mélange intimement et on évapore complètement à sec. Après refroidissement le résidu est broyé avec 5 gr. de chaux vive dans un mortier. La poudre ainsi obtenue est placé dans un flacon et agitée vivement pendant quelques minutes avec 30 cm³ d'éther acétique desséché et débarrassé d'alcool. On filtre en décantant et en ayant soin de repasser les premières portions du liquide qui entraînent un peu de chaux au début et l'on recommence une seconde fois le même traitement. On obtient ainsi un liquide complètement clair contenant en dissolution la totalité de la glycérine qu'il s'agit de séparer. Dans ce but on évapore en plusieurs fois l'éther acétique dans une capsule tarée semblable à celle employée pour les extraits de vin, d'abord au bain-marie puis à l'étuve à 60° jusqu'à poids constant (1 h. 1/2 environ). Il reste à peser la capsule munie de son couvercle en prenant les précautions que nécessite la grande hygroscopicité de la glycérine.

Procédé Bordas *et* Raczkowski. — Il repose sur la séparation de la glycérine par distillation dans le vide, entraînement par la vapeur d'eau, et titrage au moyen d'une solution de bichromate de potassium.

Dans un ballon de 300 cm³ environ, plongeant jusqu'au bouchon dans un bain de sel, et disposé pour être traversé par un courant de vapeur d'eau, on introduit 25 cm³ de vin préalablement neutralisé. On chauffe à 110° et dans le vide jusqu'à complète distillation de l'eau et de l'alcool du vin ; dès que cette distillation cesse, on fait passer pendant 3 heures, toujours dans le vide, un courant de vapeur d'eau qui entraîne la totalité de la glycérine ; cette dernière est condensée dans deux flacons successifs. On arrête alors la vapeur et on fait passer un courant d'air pendant un quart d'heure environ pour refroidir l'appareil. On recueille les liquides des deux flacons, on les amène à 250 cm³ et on titre avec une liqueur de bichromate de potassium à 24 gr. par litre dont 1 cm³ correspond à 0 gr. 0025 de glycérine.

Pour effectuer ce titrage, on verse dans une série de tubes : 5 cm³ de la

solution de glycérine, 2 cm³ d'acide sulfurique concentré et pur, puis successivement dans chaque tube, 1/10 de centimètre cube de liqueur de bichromate jusqu'à ce que après ébullition on ait obtenu une teinte verte, ni bleue, ni jaune ; en multipliant par 5 le nombre de centimètres cubes de bichromate versés, on obtient la quantité de glycérine contenue dans un litre de vin.

Procédé de X. Rocques. — On évapore au bain-marie, à consistance sirupeuse, 200 cm³ de vin placé dans une capsule de porcelaine ; on laisse refroidir et on verse le contenu de la capsule dans un mortier d'environ 700 cm³ de capacité ; on rince la capsule à trois reprises différentes, avec un peu d'eau distillée, et les liquides de lavage sont joints au contenu du mortier, dans lequel on ajoute peu à peu, et en agitant continuellement, une quantité de chaux vive finement pulvérisée égale à la quantité de sucre qui contiennent les 200 cm³ de vins employés.

Lorsque le mélange est parfaitement homogène, on le laisse en repos pendant une demi-heure, pour permettre ainsi la formation complète des sucrates de chaux. Au bout de ce temps, on ajoute peu à peu, en mélangeant 150 à 200 cm³ d'alcool pur à 96°. On laisse reposer environ une demi heure, on filtre, en lavant le mortier et le filtre à l'alcool pur.

La solution alcoolique obtenue est rendue légèrement acide par l'addition d'une petite quantité de solution alcoolique d'acide tartrique, puis distillée pour éliminer la majeure partie de l'alcool. Le résidu de la distillation (15 à 20 cm³) est versé après refroidissement dans un vase à évaporation à fond plat ; on y ajoute 3 à 5 gr. de chaux vive pulvérisée et 10 gr. de sable fin ; on mélange le tout à l'aide d'une baguette de verre et on évapore dans le vide ; l'évaporation est terminée en 12 heures environ. On broie le résidu au moyen d'une baguette aplatie à l'une de ses extrémités, puis on fait passer la poudre dans une fiole bien sèche d'environ 200 cm³ de capacité, en ayant soin de nettoyer le vase à évaporation avec un peu de sable fin.

On ajoute dans la fiole le mélange suivant :

Ether acétique pur. . .	80 cm³
Alcool pur	20 »

On bouche, on agite deux heures, on laisse reposer et on filtre. On recueille une portion aliquote du liquide filtré, par exemple 75 cm³ qu'on verse dans un vase à évaporation taré. Le vase est abandonné trois jours, dans le vide, en présence d'acide sulfurique. Le résidu est pesé, c'est de la glycérine presque incolore qu'on peut considérer comme pure.]

10. Dosage du sucre

Méthode officielle allemande.

« Le dosage du sucre est effectué pondéralement au moyen de la liqueur de Fehling.

Préparation des solutions nécessaires. — « 1° Solution de sulfate de cuivre : on dissout 69 gr. 278 de sulfate de cuivre cristallisé dans de l'eau et on complète à un litre.

« 2° Solution alcaline de sel de SEIGNETTE : on dissout 346 gr. de sel de SEIGNETTE (tartrate double de sodium et de potassium) et 103 gr. 2 de soude dans l'eau, de façon à faire 1 litre et on filtre sur de l'amiante.

« Les deux solutions sont conservées séparément.

Préparation du vin pour le dosage du sucre. — « On détermine d'abord la teneur approximative en sucre, du vin à analyser, en retranchant le nombre 2 de sa teneur en extrait. Les vins qui, dans ces conditions, contiennent au maximum 1 gr. de sucre dans 100 cm³ peuvent être employés sans dilution pour le dosage du sucre, les vins qui contiennent plus de 1 gr. de sucre dans 100 cm³, doivent par contre être dilués de façon que le liquide ne contienne plus au maximum que 1 gr. de sucre dans 100 cm³. Le nombre trouvé pour la teneur approximative en sucre (extrait diminué de 2) indique de combien de volumes on devra diluer le vin afin que la solution ne contienne pas plus de 1 gr. de sucre dans 100 cm³. Pour simplifier la mesure et le calcul, on arrondit le nombre trouvé (teneur en extrait diminuée de 2) en prenant le nombre entier qui lui est immédiatement supérieur. La quantité de vin à employer doit être telle qu'après dilution on ait au moins 100 cm³ de liquide à sa disposition. Si un vin contient par exemple 4 gr. 77 d'extrait par 100 cm³, on l'amènera par dilution à un volume $4,77 - 2 = 2,77$ fois plus grand, ou, en chiffres ronds, à un volume triple. Dans ce cas, on laissera couler 33 cm³ 3 de vin à 15° dans une fiole de 100 cm³ au moyen d'une burette et remplira jusqu'au trait avec de l'eau distillée.

Mode opératoire pour le dosage du sucre dans le vin. — « On mesurera, soit 100 cm³ de vin, s'il ne contient pas plus de 1 gr. de sucre, soit 100 cm³ de vin dilué comme il a été indiqué ci-dessus et on les versera dans une capsule de porcelaine. Le liquide sera neutralisé avec de la soude caustique et on réduira au bain-marie le volume à 25 cm³. Pour éliminer le tannin et les matières colorantes, s'il s'agit de vins rouges ou de vins blancs chargés en tannin, on ajoutera au vin désalcoolisé 5 à 10 gr. de noir animal purifié, on agitera le mélange avec une baguette de verre tout en le chauffant au bain-marie et on filtrera le liquide qui sera reçu dans une fiole jaugée de 100 cm³. Le noir animal sera lavé soigneusement avec de l'eau chaude jusqu'à ce que le filtrat occupe après refroidissement un volume de près de 100 cm³. On ajoutera alors 3 gouttes d'une solution saturée de carbonate de soude, on agitera et on complètera le volume de 100 cm³ à 15° C. Si l'addition de carbonate de soude produit un trouble, on laissera reposer deux heures et on filtrera ensuite. Le filtrat servira pour le dosage du sucre.

« Pour éliminer le tannin et les matières colorantes du vin, on pourra remplacer le noir animal par de l'acétate de plomb. On opérera alors de la façon suivante :

« On neutralisera 160 cm³ de vin et on chassera l'alcool comme il

a été dit ci-dessus ; le résidu désalcoolisé sera ramené au volume primitif avec de l'eau à 15° C. On ajoutera alors 16 cm³ d'acétate de plomb, on agitera et on filtrera. A 88 cm³ de liquide filtré, on ajoutera 8 cm³ d'une solution saturée de carbonate de soude ou d'une solution saturée à 20° C. de sulfate de soude, on agitera et on filtrera de nouveau. Ce dernier filtrat sert pour le dosage du sucre. Par l'addition d'acétate de plomb et de carbonate ou sulfate de soude, le volume du vin est augmenté de 1/5, on en tiendra compte dans le calcul de la teneur en sucre.

a) *Dosage du sucre réducteur.* — « Dans une capsule de porcelaine bien lisse, on mélange 25 cm³ de solution de sulfate de cuivre, 25 cm³ de solution de sel de SEIGNETTE et 25 cm³ d'eau et on chauffe le mélange à l'ébullition sur une toile métallique. Dans le mélange bouillant, on fait couler, à l'aide d'une pipette, 25 cm³ du vin, comme il a été dit précédemment, et on fait bouillir deux minutes à partir du moment où l'ébullition a recommencé. On filtre l'oxydule de cuivre précipité sur un filtre d'amiante taré (tube d'amiante) en se servant d'une trompe, le précipité est lavé avec de l'eau chaude, puis avec de l'alcool et de l'éther. On sèche ensuite à 100° le tube contenant le précipité d'oxydule de cuivre, on le chauffe ensuite fortement en laissant l'air pénétrer et finalement on le relie avec un générateur d'hydrogène. On fait passer de l'hydrogène pur et sec en chauffant l'oxyde de cuivre formé avec une petite flamme jusqu-à ce qu'il soit complètement transformé en cuivre métallique. On laisse alors le cuivre refroidir dans un courant d'hydrogène et on le pèse. La quantité de sucre réducteur correspondant à la quantité de cuivre pesée sera obtenue à l'aide de la table VIII. (Le nettoyage du tube à amiante sera effectué en dissolvant le cuivre dans l'acide nitrique, puis en lavant avec de l'eau, de l'alcool et de l'éther, et en séchant et calcinant dans un courant d'hydrogène).

b) *Dosage du saccharose.* — « On mesure 50 cm³ de vin désalcoolisé, alcalinisé et privé du tannin et des matières colorantes par le procédé indiqué précédemment et on les introduira dans une fiole d'environ 100 cm³ de capacité. On neutralisera exactement avec de l'acide chlorhydrique et on ajoutera ensuite 5 cm³ d'acide chlorhydrique à 1 o/o. Le mélange sera ensuite chauffé une demi-heure dans le bain-marie bouillant. On neutralisera alors le liquide exactement, on le concentrera un peu au bain-marie, on le rendra faiblement alcalin avec une solution de carbonate de soude et on filtrera sur un petit filtre, en recevant le liquide dans une fiole de 50 cm³ que l'on remplira jusqu'au trait en lavant le filtre. Dans 25 cm³ de la solution de sucre ainsi obtenue on dosera le sucre inverti suivant 10_a.

« *Calcul.* — On calculera la quantité de cuivre obtenue après inversion par l'acide chlorhydrique, en grammes de sucre interverti pour 100 cm³ de vin.

« Soient :

a Le nombre de grammes de sucre interverti contenus dans 100 cm³ de vin avant inversion par l'acide chlorhydrique ;

TABLE VIII
Dosage du sucre
(d'après les prescriptions officielles allemandes)

Cuivre gr.	Sucre gr.	Cuivre gr.	Sucre gr.	Cuivre gr.	Sucre gr.	Cuivre gr.	Sucre gr.
0,010[1]	0,0061	0,060	0,0308	0,110	0,0575	0,160	0,0843
1	0,0066	1	0,0313	1	0,0580	1	0,0848
2	0,0071	2	0,0318	2	0,0585	2	0,0854
3	0,0076	3	0,0323	3	0,0591	3	0,0859
4	0,0081	4	0,0328	4	0,0596	4	0,0865
5	0,0086	5	0,0333	5	0,0601	5	0,0870
6	0,0090	6	0,0338	6	0,0607	6	0,0876
7	0,0095	7	0,0343	7	0,0612	7	0,0881
8	0,0100	8	0,0348	8	0,0617	8	0,0886
9	0,0105	9	0,0353	9	0,0623	9	0,0892
0,020	0,0110	0,070	0,0358	0,120	0,0628	0,170	0,0897
1	0,0115	1	0,0363	1	0,0633	1	0,0903
2	0,0120	2	0,0368	2	0,0639	2	0,0908
3	0,0125	3	0,0373	3	0,0644	3	0,0914
4	0,0130	4	0,0378	4	0,0649	4	0,0919
5	0,0135	5	0,0383	5	0,0655	5	0,0924
6	0,0140	6	0,0388	6	0,0660	6	0,0930
7	0,0145	7	0,0393	7	0,0665	7	0,0935
8	0,0150	8	0,0398	8	0,0671	8	0,0941
9	0,0155	9	0,0403	9	0,0676	9	0,0946
0,030	0,0160	0,080	0,0408	0,130	0,0681	0,180	0,0952
1	0,0165	1	0,0413	1	0,0687	1	0,0957
2	0,0170	2	0,0418	2	0,0692	2	0,0962
3	0,0175	3	0,0423	3	0,0697	3	0,0968
4	0,0180	4	0,0428	4	0,0703	4	0,0973
5	0,0185	5	0,0434	5	0,0708	5	0,0978
6	0,0189	6	0,0439	6	0,0713	6	0,0984
7	0,0194	7	0,0444	7	0,0719	7	0,0990
8	0,0199	8	0,0449	8	0,0724	8	0,0995
9	0,0204	9	0,0454	9	0,0729	9	0,1001
0,040	0,0209	0,090[2]	0,0469	0,140	0,0735	0,190	0,1006
1	0,0214	1	0,0474	1	0,0740	1	0,1012
2	0,0219	2	0,0479	2	0,0745	2	0,1017
3	0,0224	3	0,0484	3	0,0751	3	0,1023
4	0,0229	4	0,0489	4	0,0756	4	0,1029
5	0,0234	5	0,0495	5	0,0761	5	0,1034
6	0,0239	6	0,0500	6	0,0767	6	0,1040
7	0,0244	7	0,0505	7	0,0772	7	0,1046
8	0,0249	8	0,0511	8	0,0778	8	0,1051
9	0,0254	9	0,0516	9	0,0783	9	0,1057
0,050	0,0259	0,100	0,0521	0,150	0,0789	0,200	0,1063
1	0,0264	1	0,0527	1	0,0794	1	0,1068
2	0,0269	2	0,0532	2	0,0800	2	0,1074
3	0,0274	3	0,0537	3	0,0805	3	0,1079
4	0,0279	4	0,0543	4	0,0810	4	0,1085
5	0,0284	5	0,0548	5	0,0816	5	0,1091
6	0,0288	6	0,0553	6	0,0821	6	0,1096
7	0,0293	7	0,0559	7	0,0827	7	0,1102
8	0,0298	8	0,0565	8	0,0832	8	0,1108
9	0,0303	9	0,0569	9	0,0838	9	0,1113

[1] E. Wein. Table pour le dosage des sucres, table pour le dosage du glucose.
[2] E. Wein. Table pour le dosage du sucre interverti.

TABLE VIII *(Suite)*

Cuivre gr.	Sucre gr.	Cuivre gr.	Sucre gr.	Cuivre gr.	Sucre gr.	Cuivre gr.	Sucre gr.
0,210	0,1119	0,267	0,1444	0,323	0,1774	0,380	0,2124
1	0,1125	8	0,1449	4	0,1780	1	0,2130
2	0,1130	9	0,1455	5	0,1786	2	0,2136
3	0,1136	0,270	0,1461	6	0,1792	3	0,2143
4	0,1142	1	0,1467	7	0,1798	4	0,2149
5	0,1147	2	0,1472	8	0,1804	5	0,2155
6	0,1153	3	0,1478	9	0,1810	6	0,2161
7	0,1158	4	0,1484	0,330	0,1816	7	0,2168
8	0,1164	5	0,1490	1	0,1822	8	0,2174
9	0,1170	6	0,1495	2	0,1828	9	0,2180
0,220	0,1175	7	0,1501	3	0,1835	0,390	0,2187
1	0,1181	8	0,1507	4	0,1841	1	0,2193
2	0,1187	9	0,1513	5	0,1847	2	0,2199
3	0,1192	0,280	0,1519	6	0,1854	3	0,2205
4	0,1198	1	0,1525	7	0,1860	4	0,2212
5	0,1204	2	0,1531	8	0,1866	5	0,2218
6	0,1209	3	0,1537	9	0,1872	6	0,2224
7	0,1215	4	0,1543	0,340	0,1878	7	0,2231
8	0,1221	5	0,1549	1	0,1884	8	0,2237
9	0,1226	6	0,1555	2	0,1890	9	0,2243
0,230	0,1232	7	0,1561	3	0,1896	0,400	0,2249
1	0,1238	8	0,1567	4	0,1902	1	0,2257
2	0,1243	9	0,1572	5	0,1908	2	0,2264
3	0,1249	0,290	0,1578	6	0,1914	3	0,2271
4	0,1255	1	0,1584	7	0,1920	4	0,2278
5	0,1260	2	0,1590	8	0,1926	5	0,2286
6	0,1266	3	0,1596	9	0,1932	6	0,2293
7	0,1272	4	0,1602	0,350	0,1938	7	0,2300
8	0,1278	5	0,1608	1	0,1944	8	0,2307
9	0,1283	6	0,1614	2	0,1950	9	0,2314
0,240	0,1289	7	0,1620	3	0,1956	0,410	0,2321
1	0,1295	8	0,1626	4	0,1962	1	0,2328
2	0,1300	9	0,1632	5	0,1968	2	0,2335
3	0,1306	0,300	0,1638	6	0,1974	3	0,2343
4	0,1312	1	0,1644	7	0,1980	4	0,2350
5	0,1318	2	0,1650	8	0,1986	5	0,2357
6	0,1323	3	0,1656	9	0,1992	6	0,2364
7	0,1329	4	0,1662	0,360	0,1998	7	0,2371
8	0,1335	5	0,1668	1	0,2004	8	0,2378
9	0,1341	6	0,1673	2	0,2011	9	0,2385
0,250	0,1346	7	0,1679	3	0,2017	0,420	0,2392
1	0,1352	8	0,1685	4	0,2023	1	0,2399
2	0,1358	9	0,1691	5	0,2030	2	0,2406
3	0,1363	0,310	0,1697	6	0,2036	3	0,2413
4	0,1369	1	0,1703	7	0,2042	4	0,2420
5	0,1375	2	0,1709	8	0,2048	5	0,2427
6	0,1381	3	0,1715	9	0,2055	6	0,2434
7	0,1386	4	0,1721	0,370	0,2061	7	0,2441
8	0,1392	5	0,1727	1	0,2067	8	0,2449
9	0,1398	6	0,1733	2	0,2073	9	0,2456
0,260	0,1404	7	0,1739	3	0,2080	0,430	0,2463
1	0,1409	8	0,1745	4	0,2086		
2	0,1415	9	0,1751	5	0,2092		
3	0,1421	0,320	0,1756	6	0,2099		
4	0,1427	1	0,1762	7	0,2105		
5	0,1432	2	0,1768	8	0,2111		
6	0,1438			9	0,2117		

b Le nombre de grammes de sucre interverti dans 100 cm³ de vin après inversion par l'acide chlorhydrique.

« On aura pour la teneur en saccharose du vin :

$$x = 0{,}95\ (a - b)\ \text{gr. de saccharose dans 100 cm}^3\ \text{de vin.}$$

Remarque. — « On indiquera toujours si l'élimination du tannin et des matières colorantes a été effectuée au moyen du noir animal ou de l'acétate de plomb ».

La solution plus ou moins diluée des constituants fixes du vin, employée pour la précipitation de l'oxyde de cuivre, ne doit pas contenir plus de 1 o/o de sucre interverti (exactement 0,989). C'est dans ce but que la méthode officielle prescrit la dilution décrite. En réalité on n'obtient le résultat cherché que si la teneur en sucre du vin n'est pas supérieure à E — 2. Cette teneur supérieure à E — 2 pourra se présenter pour les vins pauvres en extrait et encore plus fréquemment dans le cas des cidres doux. Après l'ébullition avec la solution de sucre, la solution de cuivre ne présente plus alors une coloration nettement bleue, dans certains cas elle peut même être jaune. Dans le cas des vins en question il faudra donc répéter la précipitation avec une solution plus dilué ou en en employant une quantité inférieure à 25 cm³ (par exemple 20 cm³ de vin dilué + 5 cm³ d'eau) car les dosages de sucres sont absolument faux lorsque le liquide qui est au-dessus du précipité ne présente pas une coloration nettement bleue. D'un autre côté, il peut arriver, qu'en présence d'un teneur élevée en non-sucre (vins de glucose) ou de quantités très considérables de saccharose, la dilution effectuée en se basant sur la formule E — 2 soit beaucoup trop forte et que l'exactitude soit diminuée par suite de la pesée d'une quantité de cuivre qui est alors trop faible. La dilution doit donc abaisser la teneur en sucre au-dessous de 0,989 o/o mais il est préférable de ne pas descendre au-dessous de cette limite.

De plus il faut partir de quantité de vins assez grandes pour que les premières mesures ne soient pas entachées d'erreurs trop grandes. Cette condition n'est pas toujours remplie si d'après les prescriptions officielles on dilue le vin de façon à obtenir 100 cm³ ; en effet pour obtenir cette quantité de vin dilué il suffirait de mesurer seulement quelques centimètres cubes de vin dans le cas des vins doux. Précisément pour ces derniers vins il est indispensable d'effectuer les opérations avec toute la précision possible (augmentation des sucres par multiplication) de sorte qu'il faudra partir de quantités de vins suffisamment grandes (par exemple 50 cm³ pour 1000, et prendre 25 cm³ ou 20 cm³ + 5 cm³ d'eau). La mesure des vins doux visqueux dans des instruments jaugés par écoulement manque de précision ; par contre l'emploi de fioles jaugées semble plus indiqué à condition d'observer exactement la température.

Pour l'élimination du tannin et des matières colorantes en vue du dosage pondéral du sucre, l'acétate de plomb est préférable au noir animal. Le traitement à l'acétate de plomb tel qu'il est décrit, c'est-à dire après élimination de l'alcool et neutralisation des acides, a une action très sûre. Pour

le dosage pondéral, l'élimination de l'excès de sels de plomb est indispensable, et le sulfate de sodium convient mieux que le carbonate pour cette opération. Le phosphate disodique en solution à 10 o/o est encore meilleur pour assurer une précipitation complète, mais d'un autre côté ce sel semble influencer la réduction du cuivre par la solution de sucre [1]. Les solutions de sucre débarrassées du plomb par le carbonate de soude doivent être analysées immédiatement car les solutions de sucre alcalines se décomposent facilement même à froid. Si le vin débarrassé du tannin par l'acétate de plomb contient plus de 1 o/o de sucre, il faudra naturellement le diluer convenablement.

Les proportions indiquées dans les prescriptions officielles partent de quantités de vins inutiles et beaucoup trop grandes, on ne peut guère les mesurer en une fois avec les récipients jaugés habituels. Les proportions suivantes semblent mieux correspondre à une économie de produits et à des relations finales plus simples : 60 : 66 ou 70 : 77 pour l'addition d'acétate de plomb, 44 : 50 pour la précipitation du plomb ; si on veut avoir une quantité de matière suffisante pour l'analyse de contrôle on prendra 90 : 99 ou 100 : 110 et 66 : 75. La dilution sera dans ces cas de 100 : 125. Pour la plupart des vins 60 ou 90 cm^3 donnent après traitement à l'acétate de plomb assez de liquide pour en prendre 44 ou 66 cm^3 pour la précipitation du plomb. 70 ou 100 cm^3 de vin donneront dans tous les cas des quantités suffisantes de liquide filtré. Comme on se sert des mêmes proportions en vue de la polarisation des vins rouges il sera bon pour les laboratoires, qui ont souvent à effectuer ces analyses, de se procurer des fioles jaugées à deux traits correspondant aux capacités ci-dessus indiquées.

La quantité de noir animal prescrite pour l'élimination du tannin et des matières colorantes est beaucoup trop forte, du moins si le noir est de bonne qualité. En général il suffit de 1 à 2 gr. pour les vins blancs, de 3 à 4 gr. pour les vins rouges ordinaires, de 5 à 6 gr. pour les vins de coupage très colorés surtout si on laisse digérer quelque temps au bain-marie. En tout cas il ne paraît pas possible de laver suffisamment 5 à 10 gr. de noir animal avec 75 cm^3 d'eau, étant donné surtout la façon dont le sucre est retenu par le noir animal. On lave avec des quantités d'eau plus grandes (160 à 250 cm^3), les eaux de lavages recueillies séparément sont concentrées à petit volume puis réunies à la solution de sucre filtrée tout d'abord.

Avant d'évaporer le vin pour en chasser l'alcool il faut le neutraliser très soigneusement. Le moindre excès d'alcali produit une décomposition du sucre et une coloration brune. Il faut également se rappeler qu'une réaction neutre à froid peut devenir alcaline à chaud, par exemple par perte d'acide carbonique, et dans ce cas il faudra saturer aussitôt l'excès d'alcali par addition d'une petite quantité d'acide normal. Une réaction très faiblement acide n'a pas d'influence sur le saccharose. En outre il

[1] A. Borntraeger, *Zeitschr. f. angew. Chem.*, 1894, p. 527.

faudra empêcher un brunissement sur les bords de la capsule pendant l'évaporation, et éviter de pousser la concentration du vin trop loin.

Les petits tubes-filtres, en verre normal d'Iéna, auront une longueur de 16 cm., un diamètre intérieur de 1 cm. 5, la partie inférieure sera étirée à un diamètre intérieur de 5 mm. sur une longueur de 4 cm., ils seront numérotés. A la place du coton de verre, de la toile de platine, etc., on place dans les tubes un fragment d'agitateur en verre de 1 cm. 5 de long dont une extrémité a été aplatie de façon à former un petit plateau dont le plan soit perpendiculaire à l'axe de la baguette; on le choisira de façon à ce que la tige ait un peu de jeu dans la partie rétrécie du tube et que la partie aplatie s'applique dans la partie conique du tube sans laisser de grandes ouvertures. C'est avec raison qu'on a délaissé le coton de verre qui est très cassant et dont le poids varie sous l'action des acides et des alcalis et même pendant le chauffage dans le courant d'hydrogène (réduction du plomb).

On choisira de l'amiante à longues fibres et de de toute première qualité. Les fibres doivent être molles et flexibles ; elles doivent résister aux acides et aux alcalis et ne pas être terreuses. On calcine d'abord l'amiante très fortement ce qui augmente beaucoup sa résistance aux acides, puis on le traite par l'acide azotique dilué chaud (densité de 1,2 ; dilution 1 + 3) on le lave à l'eau et on le soumet à l'action d'une lessive de soude chaude à 10 o/o. Finalement l'amiante est lavé soigneusement à l'eau, séché et calciné doucement. Pour remplir le tube on introduit à la main des tampons d'amiante en alternant des parties fines et grosses de façon à ce que en appuyant avec un agitateur plat toutes les cavités soient bien remplies. Un tube bien rempli doit, sous l'action de la trompe, laisser passer l'eau chaude rapidement et retenir cependant l'oxydule de cuivre dès les premières couches. On ne devra jamais employer des filtres qui laisseraient pénétrer le précipité jusque dans les couches inférieures d'amiante. La couche d'amiante doit avoir au début 3 cm. 1/2 d'épaisseur; à l'usage elle se tasse jusqu'à une épaisseur d'environ 2 cm. 1/2. Le tube rempli est lavé encore avec de l'acide, de la soude, de l'eau et séché avec de l'alcool et de l'éther, avant d'être utilisé. On élimine les dernières traces d'humidité en calcinant doucement dans un courant d'air séché par passage dans un laveur à acide sulfurique. Dans ce but on peut se servir avec avantage de la lampe indiquée par Kulisch [1]. Elle permet de chauffer le tube sur toute sa longueur de sorte qu'il ne peut se déposer nulle part de gouttes de liquide qui font fréquemment casser le tube. Les tubes nouvellement remplis, même lorsqu'ils sont préparés avec le plus grand soin, subissent en général une nouvelle perte de poids lorsqu'on les traite une seconde fois à la soude chaude (3 à 4 mmgr. suivant les cas). Par suite, il ne faudra utiliser les tubes neufs que lorsque deux pesées successives, entre lesquelles on aura fait un traitement à la soude et à l'eau, ne différeront pas de 1 mgr. Si après trois lavages, cette constance de poids n'est

[1] *Zeitsch. f. angew. Chem.* 1897, n° 10.

pas atteinte, c'est que très probablement l'amiante est de mauvaise qualité.

En chauffant l'oxydule de cuivre à l'air, il se transforme en oxyde. D'après les recherches comparatives de l'auteur, recherches qui s'étendent à des vins très nombreux et très différents, on obtient en pesant l'oxyde de cuivre et en calculant le cuivre correspondant (facteur 0,7989, soit 0,8) les mêmes résultats qu'en pesant le cuivre provenant de la réduction suivant la méthode officielle. Cette méthode est d'autant plus avantageuse qu'elle évite l'emploi de l'hydrogène. On effectue l'oxydation en faisant passer dans le tube au moyen d'un aspirateur, un courant d'air séché sur l'acide sulfurique et en calcinant doucement avec le bec précédemment décrit. Pendant le chauffage il est bon de faire tourner continuellement le tube autour de son axe. Les tubes à amiante peuvent être utilisés pour plusieurs déterminations, et dans ce but on dissoudra l'oxyde de cuivre dans l'acide azotique chaud, on lavera et on calcinera.

La quantité d'acide chlorhydrique prescrite ne suffit pas toujours pour transformer tout le saccharose en sucre interverti (influence des sels organiques, notamment dans les vins neutralisés [1]). Cette erreur se produira d'autant plus que les vins auront été moins dilués, de sorte que dans certains cas le dosage de petites quantités de saccharose ne sera pas certain. La méthode indiquée par Möslinger [2], et adoptée par l'Association bavaroise libre des chimistes industriels, suivant laquelle on invertit le vin en le chauffant pendant 20 minutes à 70° en présence de 2 0/0 d'acide oxalique, est également insuffisante pour certains cas.

La méthode officielle peut être employée pour tous les vins que l'on étend au moins à dix fois leur volume, c'est-à-dire pour tous les vins doux proprement dits. Dans tous les autres cas la méthode est au moins incertaine [1]. La plupart des autres procédés d'inversion indiqués ne sont apparemment qu'une adaptation, au vin, d'expériences effectuées sur des solutions de saccharose pur et sans tenir compte des particularités que présente le vin au point de vue de la puissance d'inversion de l'acide et de son action destructive sur le sucre. A cet égard il faut en outre considérer que les modifications subies par les solutions sucrées sous l'influence des acides lors de la polarisation ne s'exercent pas d'une façon égale en ce qui concerne le pouvoir réducteur des solutions [3], et par suite le dosage du saccharose d'après ce dernier procédé est en général plus certain. L'acide oxalique sera préféré à l'acide chlorhydrique, dont la présence influe sur le pouvoir rotatoire du sucre interverti et cette action n'a pas lieu avec les quantités d'acide oxalique qu'il est nécessaire d'employer [4]. En tout cas il est bon d'employer la même méthode d'inversion tant pour le dosage pondéral du saccharose que pour son dosage polarimétrique. Le procédé d'inversion suivant, empêche autant que possible la décomposition du sucre interverti sous l'action de l'acide et de plus il permet de déterminer sûrement une teneur en saccharose jusqu'à 20 0/0 :

[1] Kulisch, *Zeitschr. f. angew. Chem.*, 1897, pp. 45 et 205.
[2] *Forschungsberichte für Lebensmittel* usw. 4, 290.
[3] Kulisch, *loc. cit.*; A. Bornträger, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, 36, 767.
[4] Gubbe, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 18, 2214 ; Ost, *Idem*, 24, 1636.

On chauffe une demi-heure au bain-marie bouillant 50 cm³ de vin en présence de 1 gr. d'acide oxalique sans autre préparation ; on transvase ensuite dans une capsule, on neutralise, on chasse l'alcool en concentrant au tiers par évaporation et on continue l'opération d'après la méthode officielle.

Toutes les méthodes d'inversion donnent dans certains cas une légère augmentation du pouvoir réducteur du vin même lorsque ce dernier ne contient pas de saccharose (pour des vins moyens cette augmentation peut correspondre à 0 gr. 03, pour les vins doux à 0 gr. 2 de sucre dans 100 cm³). Par conséquent, ces petites variations du pouvoir réducteur ne permettent pas de conclure à la présence de saccharose.

Méthode officielle française.

[*Sucre réducteur.*—« 100 cm³ de vin, placés dans un ballon jaugé de 100-110 cm³, sont saturés au moyen de bicarbonate de soude en poudre, puis additionnés d'un peu de solution de sous-acétate de plomb à 10 p. 100, *en évitant d'ajouter un excès de ce réactif.* On amène à 110 cm³, on agite et l'on filtre ; on ajoute dans le liquide filtré un peu de bicarbonate de soude ; on agite et l'on filtre. Si le liquide ainsi obtenu n'était pas suffisamment décoloré, on ajouterait une pincée de noir décolorant pour achever la décoloration. On agite ; on laisse en contact pendant un quart d'heure environ, puis on filtre.

« Pour faire le dosage on emploie 5 cm³ de liqueur de Fehling (correspondant à 0 gr. 025 de glucose). Si le volume de vin décoloré nécessaire pour obtenir la réduction est inférieur à 5 cm³, on étend le liquide d'une quantité connue et de manière à ce qu'il faille en employer entre 5 et 10 cm³.

« On calcule en glucose le pouvoir réducteur observé qu'on ramène par le calcul à un litre de vin. »

(Pour le dosage du saccharose, voir *Essai polarimétrique* : méthode officielle française, page 650).

L'instruction qui précède est évidemment un peu succincte, il nous semble nécessaire de donner quelques indications complémentaires.

On voit qu'il s'agit là non pas du dosage pondéral, mais de l'emploi de la méthode volumétrique. En ce qui concerne le décolorant, la question a été précédemment traitée d'une façon très complète ; nous n'y reviendrons pas, et signalerons seulement que la filtration du vin décoloré au noir animal est assez difficile : il sera avantageux d'employer une trompe pour activer la filtration ou à défaut de se servir du filtre à succion de Salleron qui donne de bons résultats (fig. 260).

Le vin une fois décoloré sera placé dans une burette graduée, dans un gros tube à essais ou dans une capsule de porcelaine; on versera 5 cm³ de liqueur de Fehling que l'on étendra d'un ou deux volumes d'eau. On portera cette liqueur à l'ébullition et on fera couler goutte à goutte dans la capsule le liquide sucré contenu dans la burette (fig. 261). On continuera l'addition de vin jusqu'à décoloration complète. Si le titre de la liqueur

de FEHLING est exactement de 0 gr. 025 de glucose pour 5cm³ et si on a employé n centimètres cubes pour la décoloration, la quantité de sucre réductrice contenue dans un litre de vin sera :

$$\frac{0,025 \times 1100}{n} = \frac{27,5}{n}.$$

Il est évident que si l'on ne s'était pas servi d'acétate de plomb pour la décoloration et que l'on n'eût pas étendu 100 cm³ de vin à 110 cm³ la formule serait simplement :

$$25 : n.$$

La méthode officielle française ne tient compte en aucune façon de la manière énergique dont le sucre est retenu par le noir, et ne prescrit aucune précaution pour éviter cette cause d'erreur très importante. Les résultats

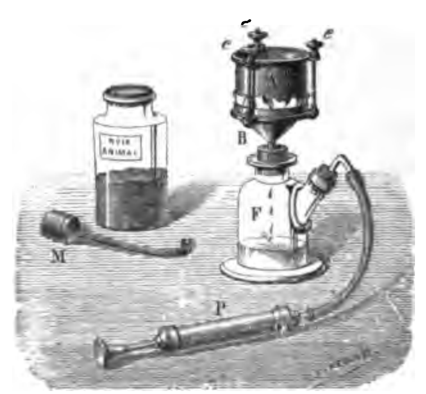


Fig. 260. — Filtre à succion de Salleron.

obtenus lorsque l'on est obligé de recourir au noir suivant la méthode officielle doivent donc être trop faibles.

Pour éliminer cette cause d'erreur il faudrait soit laver à fond le noir comme dans la méthode allemande, soit décolorer du vin par le noir animal, rejeter ce vin et se servir du noir saturé de sucre sans le laver pour la décoloration d'une nouvelle quantité de l'échantillon.

11. Essai polarimétrique

Méthode officielle allemande

« Pour déterminer le pouvoir rotatoire du vin, il ne faut employer que de grands appareils exacts permettant de lire encore les dixièmes de degrés. Les résultats seront donnés en degrés rapportés à une couche de 200 millimètres d'épaisseur. La polarisation sera effectuée à 15°C.

Mode opératoire pour l'analyse polarimétrique du vin.

« *a*) *Vins blancs.* — On neutralyse 60 cm³ de vin blanc, on évapore au 2/3 au bain-marie, on ramène au volume primitif et on ajoute 3 cm³ d'acétate de plomb ; le précipité est séparé par filtration. A 31 cm³ 5 du filtrat on ajoute 1 cm³ 5 d'une solution saturée de carbonate de soude ou d'une solution saturée à 20°C. de sulfate de soude, on filtre et on passe au polarimètre. Le volume du vin a été augmenté de 1/10 par les additions et il faudra en tenir compte.

« *b*) *Vins rouges.* — On neutralise 60 cm³ de vin rouge, on évapore au 1/3 au bain-marie, on filtre, on ramène au volume primitif et on ajoute

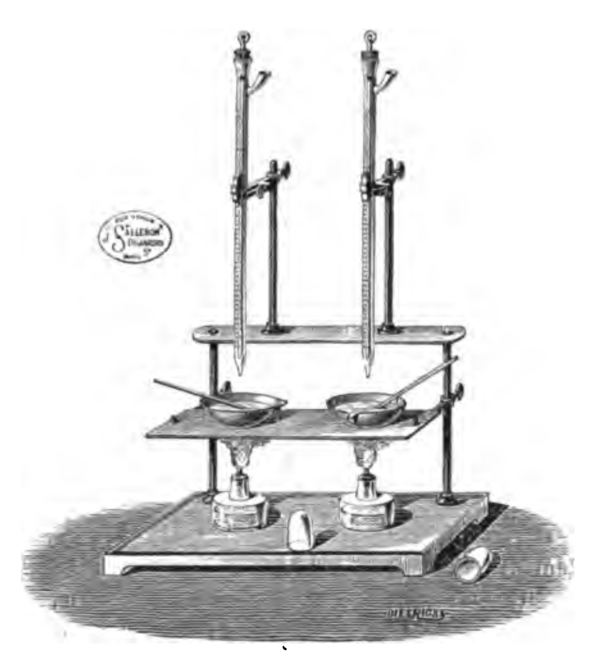


Fig. 261. — Support double de Viard pour le dosage chimique du sucre.

6 cm³ d'acétate de plomb. On sépare le précipité par filtration et à 33 cm³ du filtrat on ajoute 3 cm³ d'une solution saturée de carbonate de soude ou d'une solution saturée à 20°C. de sulfate de sodium, on filtre et on passe au polarimètre. Le volume du vin a été augmenté de 1/5 par les additions.

« Si la décoloration d'un vin n'est pas complète avec l'acétate de plomb on aura recours au noir animal. On mesure 50 cm³ de vin dans une fiole, on transvase dans une capsule de porcelaine, on neutralise exactement à l'aide d'une solution de soude et on évapore à environ 25 cm³.

« Au résidu de vin désalcoolisé, on ajoute 5 à 10 gr. de noir animal, on remue avec une baguette de verre en chauffant au bain-marie et on filtre.

On lave le noir animal avec de l'eau chaude soigneusement jusqu'à ce que, suivant la teneur en sucre, le filtrat ait un volume de 75 à 100 cm^3. On évapore le liquide filtré jusqu'à 30 ou 40 cm^3 au bain-marie dans une capsule de porcelaine, on filtre le résidu en recevant de nouveau le liquide dans la fiole jaugée de 50 cm^3, on lave la capsule et le filtre avec de l'eau et on remplit la fiole jusqu'au trait. Le liquide est passé au polarimètre ; cette préparation n'occasionne pas de dilution. »

On choisira des appareils avec divisions en degrés et utilisant la lumière du sodium, car le coefficient de transformation varie avec les différentes espèces de sucre (1° Ventzke = 0,3465 degrés de circonférence pour le saccharose; = 0,3432 degrés pour le sucre interverti [1]). Pour les analyses ordinaires, le grand modèle de polaristrobomètre de Wild ou le polarimètre à pénombre de Landolt-Lippich qui utilisent des tubes de 200 mm., suffiront; pour des analyses plus précises, on emploiera ce dernier appareil avec des tubes de 400 mm.

La présence d'alcool et d'acétate de plomb influe énormément sur le pouvoir rotatoire des vins, car ceux-ci contiennent en majeure partie du sucre inverti. Ce dernier point est particulièrement important, car la décoloration au moyen de l'acétate de plomb ajouté dans la proportion 1 : 10 rend toujours la réaction alcaline, et en présence de beaucoup de sucre, l'acétate de plomb n'est complètement précipité ni par le carbonate de soude, ni par le sulfate de soude. Il faut remarquer en outre que l'élimination du plomb rend la solution sucrée fortement alcaline si on se sert de carbonate de soude et il peut en résulter une variation notable du pouvoir rotatoire après un repos prolongé. Il faudra donc éviter avec soin tout excès d'alcali pendant l'évaporation.

Dans le cas de la polarisation, la méthode officielle indique également des volumes et des proportions peu commodes, d'autant plus qu'on obtient finalement moins de 30 cm^3 de liquide et que cette quantité ne suffit pas toujours pour remplir les tubes usuels. Par suite, on pourra utiliser aussi, dans le cas de la polarisation, les fioles dont on a parlé page 640, on ajoutera dans le cas des vins blancs moitié moins d'acétate de plomb et de sulfate de soude que pour les vins rouges. Il est également évident que la liqueur préparée pour la polarisation peut également servir au dosage du sucre.

On préfère souvent le traitement au noir animal, surtout à cause des erreurs dues à l'alcalinité et à la présence éventuelle de plomb lorsqu'on se sert d'acétate de plomb. On peut supprimer cette dernière cause d'erreur en éliminant le plomb à l'aide du phosphate disodique en solution à 10 o/o. Dans certains cas, assurément très rares, il faudra cependant recourir au noir animal, car la décoloration au moyen de la quantité donnée d'acétate de plomb est insuffisante, bien que ce dernier agisse beaucoup plus énergiquement sur le vin neutralisé et désalcoolisé que sur le vin non préparé. Cependant le procédé officiel pour l'emploi du noir ani-

[1] Landolt, *Berichte*, 21, 194.

mal n'est pas irréprochable. Si le noir est de bonne qualité, les quantités indiquées page 640 suffiront en général pour décolorer 100 cm³ de vin après une digestion d'un quart d'heure. En tout cas, on ne peut, d'après nos expériences, laver suffisamment 5 à 10 gr. de noir avec 50 à 75 cm³ d'eau. Il est préférable également de ne pas concentrer le vin décoloré, car on pourrait craindre qu'il ne fonce de nouveau. Il vaut mieux effectuer le traitement au noir animal de la façon suivante :

On neutralise exactement 100 cm³ de vin, on concentre à demi-volume pour chasser l'alcool et on ajoute 6 gr. de bon noir animal pour les vins rouges très colorés, 3 à 4 gr. pour les vins rouges ordinaires, 1 à 2 gr. pour les vins blancs [1], puis on laisse digérer un quart d'heure sur le bain-marie. On filtre le vin concentré en le recevant dans la fiole jaugée et on lave une fois la capsule et le filtre avec un peu d'eau. On place ensuite l'entonnoir sur une autre fiole et on lave le filtre d'une façon très soignée. Suivant la proportion de noir animal, la quantité de ces eaux de lavage doit être de 100 à 250 cm³. On concentrera ces eaux de lavage à un petit volume et on les ajoutera au liquide principal. On complètera alors le volume jusqu'au trait et on filtrera de nouveau sur un filtre très épais et très serré pour retenir les fines particules de noir animal qui, pendant le lavage, ont pu passer à travers le filtre.

Pour obtenir une polarisation exacte, il n'est pas nécessaire que la solution soit absolument incolore ; par contre, elle devra être d'une limpidité parfaite (il faudra, si besoin, faire des filtrations répétées sur un double filtre en papier épais et serré, par exemple, SCHLEICHER et SCHÜLL de Düren, papier 602 serré). Beaucoup de vins présentent facilement en solution neutre, même après décoloration, un ton grisâtre et un trouble persistant, surtout en présence de grandes quantités de sucre. Dans ce cas, il sera très utile d'ajouter 2 cm³ de bouillie d'alumine hydratée avant la dernière filtration. Cette addition, est très recommandable pour la clarification du vin en vue de la polarisation, même lorsque la décoloration est effectuée à l'aide d'acétate de plomb.

Dosage du saccharose d'après le pouvoir rotatoire avant et après inversion. — Ce dosage est toujours utile à effectuer lorsque la détermination pondérale du sucre avant et après inversion indique la présence de saccharose. La concordance entre le dosage du saccharose par les deux méthodes fournit un contrôle très précieux de l'exactitude des deux procédés. Dans ce but, on effectue l'inversion avec de l'acide oxalique, exactement comme il a été dit page 643, et on traite alors le vin primitif et le vin inverti de la même façon et comme suit : neutraliser exactement, concentrer à demi-volume, puis décolorer au noir animal comme il vient d'être décrit. Pendant la polarisation il faudra maintenir exactement la température. Les deux lectures seront rapportées au vin non dilué sous une épaisseur de 200 mm.

1. Pour le saccharose, on a :

[1] MERCK, *Carbo. animo. pur. sicc.*

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{100\, d}{lc} = +66,5\ ^{1}$$

Si $c = 1$ et $l = 2dcm$, on a :

$$\alpha = \frac{66,5 \times 2}{100} = 1,33$$

c'est-à-dire que 1 gr. de saccharose dissout dans 100 cm³ de solution donne une rotation de + 1°33 avec un tube de 200 mm.

2. Pour le sucre interverti, LANDOLT [2] donne comme pouvoir rotatoire moyen en solutions diluées — 20°. De là, on calcule comme précédemment que 1 gr. de sucre inverti (dans 100 cm³) donne une rotation de — 0°4 avec un tube de 200 mm. Comme maintenant l'inversion de 1 gr. de saccharose donne 1 gr. 0526 de sucre inverti, la rotation observée avec un tube de 200 mm. variera de :

$$1,33 - (-0,4) \times 1,0526 = 1°7508$$

lorsqu'on transformera 1 gr. de saccharose en sucre inverti.

Si α désigne la polarisation du vin avant inversion, et α_1 la polarisation du vin après inversion, observées avec un tube de 200 mm., la variation de rotation ($\alpha - \alpha_1$) déterminée par l'inversion est égale au produit de 1,7508 par le nombre x de grammes de saccharose contenus dans 100 cm³. On a donc l'égalité :

$$\alpha - \alpha_1 = x.\ 1,7508$$

d'où :

$$x = \frac{\alpha - \alpha_1}{1,7508}.$$

Exemple. — Un vin donne avant inversion $\alpha = +9,86$ et après inversion $\alpha_1 = -7,11$ (dans le tube de 20 mm.) :

$$x = \frac{9,86 - (-7,11)}{1,7508} = \frac{16,97}{1,7508} = 9 \text{ gr. } 69$$

de saccharose dans 100 cm³ de vin.

Le calcul sera encore plus exact, si après avoir calculé la teneur approchée en saccharose comme il vient d'être dit on introduit dans les formules la valeur exacte des pouvoirs rotatoires spécifiques pour les concentrations dont il s'agit.

Ces pouvoirs rotatoires spécifiques sont donnés par les formules suivantes :

Saccharose $[\alpha]_D^{20} = 66,67 - 0,0095\, c$ [3]

Sucre inverti $[\alpha]_D^{20} = -19,657 - 0,0361\, c$ [4]

ou $[\alpha]_D^{20} = -19,82 - 0,04\, p$,

[1] LANDOLT, *Berichte d. deutsch. chem. Ges.* 21, 197.
[2] *L. c.*, page 213.
[3] LANDOLT, *l. c.* p. 190.
[4] GUBBE, *Ber. d. Deutsch. chem. Ges*, 18, 2207.
[5] OOST, *Ber. d. Deutsch. chem. Ges.*, 21, 2640.

dans lesquelles c représente le nombre de grammes dans 100 cm³ de solution et p le nombre de grammes dans 100 gr. de solution.

D'après les expériences de l'auteur le dosage du saccharose effectué par cette méthode concorde également d'une façon satisfaisante dans le cas des vins, avec le dosage pondéral (jusqu'à 0 gr. 2 à 0 gr. 3 pour 100 cm³ de vin). La température ne fait pas varier sensiblement le pouvoir rotatoire du saccharose mais par contre la rotation lévogyre due au sucre inverti croît considérablement avec la température [1]. Si l'on veut travailler à 15° on augmentera de — 1°56 le pouvoir rotatoire établi par GUBBE pour 20° :

Par exemple pour $c = 10$ on aura :

$$[\alpha]_D^{15} = -19{,}657 - 0{,}361 - 1{,}56 = -21{,}571.$$

Calcul de la teneur du vin en dextrose et lévulose. — La connaissance de ces teneurs est intéressante pour renseigner sur le mode de préparation des vins doux ; leur détermination sera donc souvent nécessaire dans ce cas. On trouvera plus loin les bases de ce calcul, elles sont données à la température de 20° car c'est pour cette température que les constantes sont déterminées le plus exactement, et pour une concentration d'environ 20 o/o de sucre total, concentration qui est fréquente dans les vins doux.

1. *Dextrose* : $[\alpha]_D^{20} = +52{,}74$ [2] pour $p = 10$;

comme $$[\alpha]_D^{20} = \frac{100\,\alpha}{l.\,c.}$$

on aura pour $c = 1$ et $l = 2$ dcm. :

$$\alpha = \frac{52{,}74 \times 2}{100} = 1{,}0548$$

c'est-à-dire que 1 gr. de dextrose anhydre déterminera dans un tube de 200 mm. et à une température de + 20° C. une déviation de + 1°,0548.

2. *Lévulose* : $[\alpha]_D^{20} = -[91{,}90 + 0{,}111\,p]$ [3]

pour $p = 10$ $[\alpha]_D^{20} = -93{,}01$

pour $c = 1$ et $l = 2$ dcm. $\alpha = -1{,}8602$

c'est-à-dire que 1 gr. de lévulose détermine une déviation de — 1°,8602 dans le tube de 200 mm.

Soient maintenant :

d le nombre de grammes de dextrose contenus dans 100 cm³ de vin ;

l le nombre de grammes de lévulose contenus dans 100 cm³ de vin ;

s la quantité totale de sucre calculée comme sucre inverti.

on a :

$$\alpha_s = d \times 1{,}0548 + l \times (-1{,}8602)$$

mais comme :

$$d = s - l$$

[1] GUBBE, *l. c.*
[2] TOLLENS, *Kohlenhydrate*, t. I, p. 45.
[3] OST, *Ber. d. Deutsch. chem. Ges.*, 24, 1638.

on a :

$$\alpha_s = (s - l)\,1{,}0548 - l \times 1{,}8602$$

$$l = \frac{s \times 1{,}0548 - \alpha_s^\circ}{2{,}915}.$$

Exemple. — On a trouvé pondéralement 16 gr. 4 de sucre total. En tenant compte de la dilution le vin détermine dans le tube de 200 mm. une déviation de — 6,62° :

$$l = \frac{16{,}4 \times 1{,}0548 - (-6{,}62)}{2{,}915} = 8 \text{ gr. } 2 \text{ de lévulose}$$

$$d = 16{,}4 - 8{,}2 = 8 \text{ gr. } 2 \text{ de dextrose.}$$

Les formules ne sont pas applicables lorsque le dextrose et le lévulose existent en quantités différentes ; dans ce cas le calcul de *s*, basé sur le pouvoir réducteur du sucre inverti est inexact car un excès de lévulose rend le mélange beaucoup moins réducteur de sorte que l'on trouve une teneur en sucre trop faible. On peut cependant diminuer beaucoup cette erreur en calculant d'abord comme il vient d'être dit les proportions de dextrose et de lévulose, puis à l'aide des tables pour le dosage du sucre inverti et du dextrose on répartit le poids de cuivre pesé entre le dextrose et le lévulose et on déduit à nouveau la teneur en sucre total. En introduisant la teneur corrigée en sucre total dans les formules précédentes et en se servant du pouvoir rotatoire spécifique correspondant à la quantité approximative de lévulose, on obtient pour le dextrose et le lévulose des nombres qui se rapprochent beaucoup de la réalité et dont l'exactitude suffit pour la préparation pratique du vin. C'est pour cette raison que la méthode de Soxhlet-Sachsse [1] est également peu employée; elle n'est d'ailleurs pas très simple et on n'a pas encore vérifié si elle s'appliquait sans réserve au vin.

Méthode officielle française.

« On examine au polarimètre, dans un tube de 20 cm. le liquide décoloré, avant son utilisation pour le dosage du sucre. Le résultat est exprimé en degrés polarimétriques et fractions centésimales de degré.

Saccharose et dextrine. — « Si le vin présente un pouvoir rotatoire droit notable, il y a lieu de rechercher le saccharose et la dextrine. Dans ce but, on mesure 100 cm³ de vin dans un ballon jaugé de 100-110 cm³, on ajoute 2 cm³ 5 d'acide chlorhydrique à 10 o/o, on agite et on plonge le mélange dans un bain-marie bouillant pendant cinq minutes. On laisse refroidir et on effectue un nouveau dosage au moyen de la liqueur de Fehling en opérant comme ci-dessus (page 643). La différence entre ce dosage et le précédent, multipliée par 0,95, donne le saccharose. Si l'on n'a pas trouvé de saccharose, on procédera à un examen au polarimètre et on concluera à la présence probable de dextrine si le pouvoir rotatoire dextrogyre n'a pas sensiblement diminué. »

[1] Voir : Halenke et Mœslinger, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, 34, 268.

On trouvera au chapitre « **Sucre** »[1] des détails très complets sur l'application du polarimètre à l'examen des solutions sucrées; nous y renvoyons donc le lecteur. En ce qui concerne le dosage du sucre réducteur, on opère après l'inversion exactement comme nous l'avons indiqué au paragraphe précédent.

Indépendamment de la recherche du saccharose et de la dextrine, l'essai polarimétrique peut servir à mettre en évidence un coupage avec du vin de raisin sec.

Coupage avec du vin de raisin sec. — Tandis que les vins ordinaires ne dévient pas la lumière polarisée ou donnent une légère déviation à droite, les piquettes de raisin sec [2], qui renferment une notable proportion d'un sucre réducteur analogue au lévulose, sont fortement lévogyres. L'examen du vin au polarimètre peut, par conséquent, faire découvrir la fraude. A cet effet, on peut, suivant Ch. Girard [3], simplement décolorer le vin, puis l'évaporer au dixième de son volume et polariser le liquide filtré ; on obtient dans ces conditions, si l'on a affaire à un coupage avec du vin de raisin sec, une déviation à gauche de 1,4 à 1,7° au saccharimètre Laurent (division en 360°). Le procédé suivant, également dû à Ch. Girard, donne de meilleurs résultats : On fait fermenter complètement 300 cm³ de vin, en y semant un peu de levure de bière, et l'exposant à une température de 30° environ. La fermentation terminée, on filtre et on verse le liquide filtré dans un dialyseur, dont on renouvelle l'eau deux fois par jour. Au bout de quelques jours, l'eau du vase extérieur ne se charge plus d'aucun principe agissant sur la lumière polarisée ; on cesse alors la dialyse. On décante le résidu de celle-ci dans une capsule avec l'eau qui a servi à laver le dialyseur; on ajoute de la craie et on fait bouillir, jusqu'à ce que le liquide bleuisse le tournesol. On évapore ensuite au bain-marie, en remuant fréquemment quand la masse commence à devenir pâteuse. La dessiccation achevée, on écrase le résidu avec un pilon et on l'arrose avec 50 cm³ d'alcool absolu, on agite afin de hâter la dissolution, puis on filtre ; on épuise le résidu encore deux fois par 25 cm³ d'alcool ; on réunit les solutions alcooliques, on les décolore avec du noir animal et après filtration, on les évapore au bain-marie. Le nouveau résidu ainsi obtenu est repris par 30 cm³ d'eau et la solution est examinée au polarimètre. On observe alors une forte déviation à gauche, si l'on a affaire un coupage avec du vin de raisin sec.]

[1] Voir tome II, fascicule II, page 203.

[2] Les vins de raisins secs renferment 8 à 10 gr. par litre de sucre réducteur ; le poids de leur extrait sec est d'environ 1/3 plus élevé que celui du vin naturel (30 à 36 et même 39 gr. par litre) ; ils contiennent une proportion de gomme dextrogyre qui peut s'élever jusqu'à 2 gr. par litre et enfin leur teneur en crème de tartre varie de 1,30 à 2,58 gr. par litre (Reboul, *Journal de pharmacie et de chimie*, 1880, t. II, p. 175 et 201). A cause de sa grande richesse en extrait sec, la piquette de raisin sec constitue le liquide le plus convenable pour étendre le vin, sans diminuer, comme le fait le mouillage, la teneur en extrait ; mais le sucre lévogyre que l'on a découvert dans ce liquide a rendu la falsification facile à déceler.

[3] *Documents sur les falsifications*, etc., p. 107.

12. Recherche du glucose impur par la polarisation

Méthode officielle allemande.

« *a*) Lorsque le dosage du sucre effectué suivant le n° 10 a donné au maximum 0 gr. 1 de sucre réducteur par 100 cm³ de vin et si le pouvoir rotatoire du vin déterminé d'après le n° 11 est lévogyre ou ne dépasse pas + 0°,3, le vin n'a pas été additionné de glucose impur.

« *b*) Lorsque le dosage du sucre effectué suivant le n° 10 a donné au maximum 0 gr. 1 de sucre réducteur et si le pouvoir rotatoire dextrogyre du vin est supérieur à 0°,3 mais ne dépasse pas 0°,6, il peut exister de la dextrine dans le vin et on la recherchera d'après le n° 19. En outre on effectuera suivant le n° 12 *d* l'essai relatif aux constituants non fermentés du glucose impur.

« *c*) Lorsque le dosage du sucre effectué suivant le n° 10 a donné au maximum 0 gr. 1 de sucre total par 100 cm³ de vin et lorsque le pouvoir rotatoire dextrogyre du vin est supérieur à 0°,6, il faut rechercher d'abord la dextrine d'après le n° 19. Si on constate la présence de cette matière on effectue, d'après le n° 12 *d*, la recherche des constituants non fermentés du glucose impur.

« Si on ne trouve pas de dextrine le vin contient les constituants non fermentés du glucose impur.

« *d*) Lorsque le dosage du sucre effectué suivant le n° 10 a donné plus de 0 gr. 1 de sucre total dans 100 cm³ de vin, on recherche de la façon suivante une addition de glucose impur :

« α) On concentre 210 cm³ de vin au bain-marie jusqu'au 1/3 du volume primitif; le résidu est additionné d'une quantité suffisante d'eau pour que le liquide ne contienne pas plus de 15 o/o de sucre; le liquide dilué est introduit dans un ballon avec environ 5 gr. de levure de bière vigoureuse, ne contenant pas de substances optiquement actives, on mélange et on abandonne à 20-25°C. jusqu'à ce que la fermentation soit terminée.

« β) Le liquide fermenté est additionné de quelques gouttes d'une solution d'acétate de potassium à 20 o/o et après avoir ajouté du sable quartzeux, on évapore au bain-marie dans une capsule de porcelaine jusqu'à consistance sirupeuse. On ajoute au résidu 200 cm³ d'alcool à 90° (en volumes) en agitant constamment. Lorsque le liquide s'est clarifié, on le filtre dans un ballon, on lave le résidu et le filtre avec un peu d'alcool à 90° et on chasse la majeure partie de l'alcool par distillation. Le reste de l'alcool est évaporé et au résidu on ajoute de l'eau de façon à faire 10 cm³ environ. On ajoute alors 2 à 3 gr. de noir animal purifié, délayé dans de l'eau, on agite à plusieurs reprises avec un agitateur en verre et on filtre le liquide décoloré en le recevant dans une petite éprouvette graduée. On lave le noir animal avec de l'eau chaude jusqu'à ce que le filtrat refroidi à 15° occupe un volume de 30 cm³. Si en passant ce liquide au

[1] M. Barth, *Forschungsberichte für Lebensmittel* usw, 3, 31.

polarimètre, on obtient une déviation à droite de plus de 0°,5, le vin contient les composants non fermentés du glucose impur. Si la déviation est exactement de 0°,5 ou très peu inférieure à ce nombre, on lave à nouveau le noir animal avec de l'eau chaude jusqu'à ce que le filtrat refroidi à 15°C. occupe 30 cm³. La déviation fournie par ce second liquide est ajoutée à celle donnée par le premier. Si la seconde déviation est supérieure au 1/5 de la première, il faut laver une troisième fois le noir animal avec 30 cm³ d'eau chaude et passer le troisième liquide ainsi obtenu au polarimètre.

Remarque.— « La rotation à droite peut être aussi causée par certains composés contenus dans le miel qu'on ajoute quelquefois au vin. »

On comprend en général sous le nom de « constituants non fermentescibles » du glucose tous les produits secondaires formés pendant le traitement de l'amidon et surtout l'isomaltose que l'on rencontre dans les glucoses cristallisés les plus purs employés presqu'exclusivement dans la fabrication du vin. Pour les vins de ménage on emploie parfois aussi les glucoses en morceaux qui sont bien meilleur marché. — Dans la méthode officielle on suppose qu'il n'y a pas eu addition de glucose impur lorsque le vin contient moins de 0gr. 1 de sucre réducteur et que la rotation qu'il détermine ne dépasse pas + 0°,3. Le glucose « impur » défini par le § 7 de la loi allemande sur les vins ne peut contenir dans certains cas que de très petites quantités de substances non fermentescibles et cependant il ne peut pas être considéré comme « pur » au sens du § 2, n° 4, car par suite de la présence de cette petite quantité de substances non fermentescibles il augmente beaucoup plus la teneur en extrait que les sucres « purs ». Dans la pratique lorsqu'il est question de la recherche du glucose, il s'agit presque toujours maintenant de rechercher de très petites quantités de substances non fermentescibles. Ces dernières peuvent exister même dans le cas d'une rotation de 0°,3 d'autant plus que ceux qui préparent du vin avec du glucose impur s'efforcent naturellement de diminuer la teneur en substances non fermentescibles jusqu'à la limite où elle est nettement perceptible. Par suite les conclusions indiquées en *a)* sont nettement trop larges.

L'auteur n'a jamais rencontré de vins renfermant de la dextrine ; par suite le point difficile réside dans la recherche des composants non fermentescibles du glucose.

D'après l'alinéa *dα*), il faut éliminer d'abord tous les sucres fermentescibles ; mais il est évident que la possibilité de fermentation est une chose fort élastique. Au point de vue œnologique on doit considérer comme non fermentescibles les substances qui ne fermentent pas sous l'action de la levure de vin. Si l'on emploie de la levure de bière, la fermentation ira en général plus loin ; certaines races de levure attaquent même très sensiblement l'isomaltose dont la recherche est le but du procédé. Il faut encore noter que le travail doit être effectué avec de la levure pure, c'est-à-dire exempte d'autres organismes tels que les bactéries et surtout les moisissures. La recherche des substances non fermentescibles est facilitée si l'on prend la précaution de stériliser à 100°, dans un ballon bouché

par un tampon d'ouate, le liquide désalcoolisé et étendu à un volume déterminé (par ex. : 100 cm^3). Après refroidissement on ajoute 5 cm^3 d'une bouillie épaisse de levure de vin de culture pure. Si cette dernière est contenue dans un moût stérile ou dans de l'extrait de raisin sec, on peut ne pas la délayer. Il n'est pas toujours possible de suivre exactement la marche de la fermentation dans les conditions indiquées : on peut dans ce cas la contrôler en effectuant un dosage de sucre sur 20 cm^3 sans préparation spéciale.

Lorsqu'il s'agit de rechercher de petites quantités de substances non fermentescibles provenant du glucose, il est bon dans tous les cas de procéder d'abord à une fermentation, même si on ne trouve pas plus de 0 gr. 1 de sucre. En outre on se procurera plusieurs litres du vin à analyser afin de pouvoir recueillir de plus grandes quantités de substances non fermentescibles que l'on purifiera par la méthode décrite avec de l'alcool, en vue d'un examen plus approfondi.

13. Recherche des matières colorantes étrangères

Méthode officielle allemande

« On recherchera toujours dans les vins rouges les matières colorantes artificielles et la façon dont ils se comportent avec l'acétate de plomb. En outre on fera bouillir dans le vin un fil de laine mordancé à l'alun et à l'acétate de soude et on étudiera l'action des réactifs sur la matière colorante fixée par la laine. On indiquera toujours le procédé suivi pour la recherche des matières colorantes étrangères. »

Méthode officielle française

[« On fait les trois essais suivants :

« *a*) 50 cm^3 de vin rendus alcalins par l'ammoniaque sont agités avec 15 cm^3 environ d'alcool amylique bien incolore.

« L'alcool amylique ne doit pas se colorer ; s'il est resté incolore, on le décante, on le filtre et on l'acidifie par l'acide acétique ; il doit également rester incolore.

« *b*) Le vin est traité par une solution d'acétate de mercure à 10 p. 100 jusqu'à ce que la laque formée ne change plus de couleur, puis on ajoute un petit excès de magnésie, de façon à obtenir une liqueur alcaline. On fait bouillir ; on filtre. Le liquide rendu acide par addition d'un petit excès d'acide sulfurique dilué doit rester incolore.

« *c*) 50 cm^3 de vin sont placés dans une capsule de porcelaine de 7 à 8 cm. de diamètre ; on ajoute une ou deux gouttes d'acide sulfurique au dixième et on plonge dans le liquide un mouchet de laine blanche. On fait bouillir pendant cinq minutes exactement en ajoutant de l'eau bouillante au fur et à mesure que le liquide s'évapore. On retire le mouchet qu'on lave sous un courant d'eau. Ce mouchet doit être à peine teinté en rose sale. Plongé dans l'eau ammoniacale, il prendra une teinte vert sale un peu accentuée. »]

La recherche des matières colorantes étrangères dans le vin est une des questions les plus difficiles, surtout lorsqu'il s'agit de rechercher d'autres matières colorantes végétales. La plupart des méthodes proposées dans ce but sont fondées sur une hypothèse absolument fausse ; en effet elles admettent l'existence d'une « matière colorante du vin » alors que celle-ci peut présenter les propriétés les plus variées (influence de l'espèce, de l'année, du degré de maturité, du degré de pourriture des raisins, du mode de fabrication, de la nature des acides contenus dans le vin, de l'influence de l'air et surtout des maladies du vin). Par suite toutes les réactions qui reposent sur le changement de coloration, dues à une addition d'alcali, de sels métalliques, etc., sont des plus incertaines. Les méthodes spectroscopiques sont aussi très peu sûres d'autant plus que les colorants végétaux servant à falsifier les vins (comme la myrtille), présentent des caractères tout à fait analogues à ceux que l'on observe avec la matière colorante du vin. On ne saurait assez recommander d'essayer les méthodes proposées pour la recherche de la matière colorante sur le plus grand nombre possible de vins différents, et en tous cas de comparer avec des vins non falsifiés de caractère analogue avant toute réclamation basée sur une méthode qui n'est pas généralement reconnue. — Comme essai préliminaire on peut recommander : *L'Essai au moyen d'un fil de laine*. — On fait bouillir le vin avec des fils de laine dégraissés, et dans le cas d'une faible acidité on ajoute au vin un dixième de son volume d'une solution à 10 o/o de bisulfate de potassium. Une forte coloration de la laine rend le vin suspect surtout si la couleur ne tend pas à devenir verdâtre sous l'action de l'ammoniaque[1].

L'essai à l'acétate de plomb. — La plupart des vins sont décolorés par l'addition d'acétate de plomb dans le rapport de 10 cm^3 d'acétate pour 20 cm^3 de vin. Le filtrat peut cependant présenter une faible coloration dans le cas de vins naturels très colorés ; mais une forte coloration du liquide filtré nécessite d'autres essais. L'élimination des matières colorantes naturelles est plus complète si on opère sur du vin neutralisé et désalcoolisé ; toutefois il faut se rappeler que certaines matières colorantes ajoutées doivent leur solubilité à la présence d'alcool et d'acides.

L'agitation du vin additionné d'ammoniaque (100 + 5) *avec l'éther*. — Une coloration rouge de l'éther indique la présence de matières colorantes artificielles.

Nous donnons par la suite quelques-uns des procédés les plus souvent employés dans la pratique ; pour plus de détails consulter : HASTERLIK, *Mitteilungen aus dem pharm. Institut*. Erlangen, 1889, n° 2, page 51.

Recherche de la nature de la matière colorante dans les vins par la méthode du Laboratoire municipal de Paris (d'après SANGLÉ-FERRIÈRE).

1° *Colorants dérivés de la houille*. — « Le vin est légèrement alcalinisé

[1] STROHMER, *Archiv. f. Hygiène*, Wien, 2, 428. *Chem. Centralblatt*, 1885, page 171.

par un petit excès d'ammoniaque et agité avec environ 15 cm³ d'alcool amylique parfaitement incolore pour 50 cm³ de vin. Deux cas peuvent se présenter :

a) *L'alcool amylique n'est pas coloré.* — On décante ce dissolvant à l'aide d'une boule à brome, on le lave à l'eau distillée, on le filtre, puis on l'acidule par quelques gouttes d'acide acétique ; si l'alcool amylique reste incolore, il n'y a pas de colorants de houille (exception est faite pour le sulfo de fuchsine qui est l'objet d'une recherche spéciale ; s'il y a une coloration, il existe un dérivé basique.

Pour caractériser ce colorant, on évapore l'alcool amylique au bain-marie en présence d'un mouchet de soie et d'eau distillée. On surveille l'évaporation et, lorsque le contenu de la capsule ne dégage plus l'odeur désagréable de l'alcool amylique, on retire le mouchet de soie, qui servira de contrôle à la réaction ultérieure, et on continue l'évaporation jusqu'à ce que le résidu soit parfaitement sec ; on fait refroidir et on fait tomber sur le résidu une goutte d'acide sulfurique pur et concentré en observant attentivement la coloration obtenue.

Coloration jaune brun :

Par addition d'eau, la liqueur devient rose. . Fuchsine.

Coloration vert-brun :

Par addition d'eau, la liqueur devient bleue, puis rouge . . . . Safranine.

Coloration bleu-noir :

Par addition d'eau, la liqueur devient rouge. Rouge de Magdala.

La présence des colorants basiques est décelée encore plus facilement en saturant le vin par l'eau de baryte et en agitant par l'acide acétique.

b) *L'alcool amylique est coloré.* — Si le dissolvant est coloré en violet franc et si l'ammoniaque a coloré le vin en violet plus ou moins intense, il y a lieu de rechercher particulièrement l'orseille (voir colorants végétaux :

L'alcool amylique est décanté, lavé, filtré, mis à évaporer comme précédemment avec un mouchet de soie et le résidu est traité par l'acide sulfurique concentré.

La coloration obtenue par ce réactif permettra, à l'aide du tableau suivant, de reconnaître le colorant employé.

Si la réaction n'était pas très nette on opérerait sur le mouchet de soie parfaitement lavé et bien sec.

Recherche du sulfo de fuchsine. — Après s'être assuré que le vin ne contenait pas de dérivés basiques ou acides, on recherche ce colorant par l'un des procédés suivants :

1° *Procédé de* Ch. Girard. — A 10 cm³ de vin à essayer on ajoute 2 cm³ de potasse à 5 o/o ; le liquide doit devenir franchement vert ; quand cette coloration ne se produit pas, il faut ajouter encore de la potasse.

Lorsque la liqueur est bien verte, on l'additionne de 4 cm³ d'acétate mercurique à 10 o/o, on agite et on filtre.

La liqueur filtrée doit être alcaline et parfaitement incolore. Si, après acidulation par un petit excès d'acide sulfurique étendu, la liqueur reste incolore, on peut conclure à l'absence de sulfo de fuchsine ; si, au contraire, elle se colore en rouge légèrement violacé et si, par l'essai à l'alcool amylique on n'a pas trouvé d'autres colorants de la houille, on concluera à la présence de sulfo de fuchsine.

Coloration produite par l'acide sulfurique	Par addition d'eau la couleur devient	Nature du colorant
Violet parme	Rouge sale	Roccelline. Acide diazonaphtylsulfureux sur β-naphtol.
Marron	Ne change pas	Fond rouge. Résorcine sur diazodinitrophénol.
Bleue	Violette, puis rouge	Rouge Bordeaux B et R Diazonaphtaline et sels sulfoconjugués de β-naphtol.
Cramoisie	Ne change pas	Rouge. Ponceaux R. Diazoxylène et sels sulfoconjugués de β-naphtol [1].
id.	id.	Rouge. Ponceaux RR et RRR. Dérivés des homologues supérieurs de la xylidine.
Vert foncé	Bleue, puis violette, puis rouge	Rouge de Biebrich avec les dérivés sulfoconjugués dans le noyau benzique.
Bleue	Violette, puis rouge	Rouge de Biebrich avec les dérivés sulfoconjugués dans les deux groupes
Violette	Rouge	Rouge de Biebrich avec les dérivés sulfoconjugués dans le groupe naphtol.
Violet rouge	Orangé	Tropéoline 000 ou Orangé I. Acide diazophénylsulfureux et naphtol α.
Rouge carmin	Orangé	Orangé II. Acide diazophénylsulfureux et naphtol β.
Brun-jaune	Ponceau	Orangé III (Hélianthine). Acide diazophénylsulfureux sur diméthylaniline.
Violette	Violet-rouge	Tropéoline 00 ou Orangé IIII. Acide diazophénylsulfureux sur diphénylamine.
Jaune orangé	Ne change pas	Tropéoline 0 ou Chrysoïne. Acide diazophénylsulfureux et résorcine.
Jaune	id.	Eosine B et Eosine JJ. Dérivé tétrabromé de la fluorescéine.
id.	id.	Safrosine (Nitrobromofluorescéine).
id.	id.	Ethyléosine.
Bleue	Rouge	Crocéine BBB. Isomère du diazobenzolnaphtol.
Brun jaune à chaud	id.	Erythrosine.

[1] Les ponceaux sont assez difficilement solubles dans l'alcool amylique en liqueur ammoniacale, il faut alors prendre une plus grande quantité d'alcool amylique et faire plusieurs épuisements successifs.

On vérifiera la nature de ce colorant en traitant la solution par un excès d'ammoniaque qui doit la décolorer complètement. La bande d'absorption du sulfo de fuchsine, facile à observer à l'aide d'un petit spectroscope de poche est caractéristique (Voir Ch. Girard, *Analyse des matières alimentaires*, p. 191).

2° *Modification de* Bellier. — Le vin est traité par une solution d'acétate mercurique à 10 o/o jusqu'à ce que la laque formée ne change plus de couleur; on ajoute un petit excès de magnésie de façon à obtenir une liqueur alcaline, puis on porte à l'ébullition et on filtre. Le liquide filtré est ensuite examiné comme ci-dessus. La présence du sulfo de fuchsine est encore caractérisée en ajoutant, à 2 cm³ de vin, 40 cgr. d'oxyde jaune de mercure fraîchement précipité et faisant bouillir. La liqueur filtrée est d'un rouge un peu violacé. L'oxyde jaune de mercure peut être remplacé par 20 gr. de bioxyde de manganèse; on agite, on laisse reposer quelques heures, puis on filtre.

Au liquide filtré on ajoute un peu d'acide tartrique, quelques fibres de laine et on fait bouillir. La laine abandonnée dans le bain de teinture jusqu'à complet refroidissement, fixe presque totalement le sulfo de fuchsine.

Recherche du Bordeaux verdissant. — Ce produit est un mélange de bleu de méthylène, de sulfo de fuchsine et d'orangé à la diphénylamine, qui possède la propriété de verdir, en présence de l'ammoniaque (le sulfo de fuchsine étant décoloré par ce réactif, il ne reste plus que le bleu de méthylène et l'orangé qui donnent du vert). Pour reconnaître la présence de ce colorant, on recherche d'abord l'orangé de diphénylamine par l'alcool amylique, puis le sulfo de fuchsine à l'aide de l'acétate mercurique. Il n'y a plus ensuite qu'à rechercher le bleu de méthylène ; on y arrive facilement en faisant bouillir un flocon de coton-poudre dans le vin suspect. Après une ébullition de dix minutes environ, le coton-poudre est retiré et lavé soigneusement à grande eau ; s'il est coloré en bleu, la présence du bleu de méthylène ne présente plus aucun doute.

2° *Colorants végétaux.* — On procède à cette recherche après s'être assuré que le vin suspect ne contenait aucun colorant donné de la houille.

La recherche des matières colorantes végétales est plus délicate ; aussi ne devra-t-on conclure à leur présence que lorsque les réactions obtenues à l'aide du tableau ci-après seront parfaitement nettes ».]

Recherche de la matière colorante du phytolacca décandra (raisin d'Amérique ou de Portugal). — En mélangeant le vin avec de l'acétate de plomb (20 + 10) il se produit dans les solutions du phytolacca un précipité rouge-violet (les vins naturels donnent des précipités gris-bleu ou gris-vert). Si à 20 cm³ de vin on ajoute 10 cm³ d'une solution d'alun à 10 o/o, puis si l'on rend faiblement alcalin en ajoutant une solution de carbonate de soude à 10 o/o et si on obtient après filtration un liquide rouge on peut en conclure à la présence du colorant du phytolacca (il est insoluble dans l'alcool amylique, vire au jaune pur par les alcalis et n'est pas décoloré immédiatement par l'acide sulfureux libre [1].

Recherche du caramel dans les vins blancs d'après Amthor [2]. — On introduit 10 cm³ de vin dans un vase haut et étroit avec 30 à 50 cm³ de

[1] J. Macagno, R. Heise, *Arbeiten des Kaiserl. Gesundheitsamtes*, 11, 513.
[2] *Zeitschr. f. anal. Chem.*, 24, 30.

Réactions que présentent les cépages naturels et les vins additionnés de matières colorantes, végétales et animales

CÉPAGES	CRAIE ALBUMINÉE[1]	BORAX A 10 0/0	ACÉTATE D'ALUMINE A 10 0/0[2]	CARBONATE DE SOUDE A 0,25 0/0		ALUN ET CARBONATE DE SOUDE	
	On dépose 3 gouttes de vin sur la craie bien grattée. La tache est disposée à l'abri de la lumière et examinée au bout de 2 heures.	5 cc. de vin. 5 cc. de réactif.	5 cc. de vin. 5 cc. de réactif.	1 cc. de vin 10 cc. de carbonate		1 cc. de carbonate à 10 0/0 3 cc. d'alun à 10 0/0 Ajouter au précipité 4 cc. de vin exactement saturé	
				Réaction à froid.	A l'ébullition.	Couleur de la laque.	Couleur du liquide filtré.
Jacquez. (La couleur du vin est très intense, un peu violacée).	Violet intense, puis bleu indigo, auréole indigo sale, puis bleu verdâtre, enfin gris vert avec auréole grise.	Violet gris violacé en couche mince.	Violet pur.	Violet.	Vert marron dichroïque, vert bouteille en couche mince.	Bleu foncé.	Bleu violacé, devient violet à chaud.
Aramon. (La couleur du vin est rose claire, peu intense).	Tache gris franc intense, auréole verdâtre.	Gris vert bouteille peu intense.	Ne change pas.	Violet pâle.	Vert pâle.	Vert pomme.	Vert franc tendre devient brun jaune à chaud.
Petit Bouschet.	Tache peu intense, gris passant au violet rose terne.	Lilas en épaisseur, gris verdâtre en couche mince.	Rose violacé vif.	Lilas.	Vert roux dichroïque, puis gris verdâtre.	Vert bleuâtre tendre à reflet rosé.	Violacé, par un excès de carbonate devient gris fer brun
Carignane. (La couleur du vin est rouge, assez intense).	Tache violacée, auréole gris clair.	Gris fer verdâtre.	Un peu plus rose.	Gris un peu violacé.	Gris marron.	Vert clair, bords bleuâtres.	Gris verdâtre, passant par les acides au rose-jaune vif.
Vin naturel. (Provenant de cépages autres que ceux ci-dessus).	Tache bleu verdâtre, gris-bleu, gris clair, gris ardoisé.	Gris bleuâtre, fleur de lin.	Lilas vineux.	Gris verdâtre, verdâtre ou vert bleuâtre	La couleur s'assombrit et devient gris marron.	Vert bleuâtre ou vert d'eau.	Vert bouteille.

[1] Les taches obtenues sur la craie albuminée seront en général suspectes, lorsqu'elles présenteront des tons roses, rouges, violets ou mauves.
[2] Ce réactif est obtenu en précipitant 1 vol. de solution d'alun à 10 0/0 par 1 vol. 5 d'acétate de plomb également à 10 0/0; on laisse en contact et on filtre.

Réactions que présentent les cépages naturels et les vins additionnés de matières colorantes, végétales et animales *(suite)*

NATURE DU COLORANT	CRAIE ALBUMINÉE	BORAX A 10 0/0	ACÉTATE D'ALUMINE A 10 0/0	CARBONATE DE SOUDE A 0,25 0/0		ALUN ET CARBONATE DE SOUDE	
	On dépose 3 gouttes de vin sur la craie bien grattée. La tache est déposée à l'abri de la lumière et examinée au bout de 2 heures.	5 cc. de vin. 5 cc. de réactif.	5 cc. de vin. 5 cc. de réactif.	1 cc. de vin 10 cc. de carbonate		1 cc. de carbonate à 10 0/0 3 cc. d'alun à 10 0/0 Ajouter au précipité 4 cc. de vin exactement saturé	
				Réactions à froid.	A l'ébullition.	Couleur de la laque.	Couleur du liquide filtré.
Orseille.	Rose violacé.	Teinte qu'on obtient avec les vins naturels.	Ne change pas.	Vert bleuâtre légèrement violacé.	Devient plus violet.	Gris violacé.	Rose violacé, devient nettement violet par excès de réactif.
Cochenille.	Rose.	Lilas.	Lilas vineux.	Gris avec une légère teinte lilas.	Gris un peu plus rosé.	Bleu violacé.	Rose lilas ne disparaissant pas à l'ébullition.
Campêche.	Gris violacé.	Gris bleu de lin légèrement teinté de marron.	Lilas ou violet bleu	Légèrement violacé.	Devient violet pur.	Vert bleuâtre, devenant violacée par exposition à l'air.	Vert bouteille devient violet à l'ébullition.
Fernambouc.	Gris.	Lilas vineux.	Rosée ou rouge pelure d'oignon.	Lilas brun.	Grenat.	Lilas devenant rose roux.	Gris marron.
Rose Trémière.	Bleu verdâtre.	Gris bleu verdâtre.	Violet-bleu.	Vert bleuâtre.	Se décolore en partie, devient verdâtre mêlé de gris.	Vert bleuâtre	Vert bouteille.
Maqui.	Bleu gris.	Brun-jaune.	Violette.	Vert olive.	Jaune.	Bleu gris.	Presque incolore, mais jaunissant à chaud.
Sureau.	Gris verdâtre.	Lilas ou gris bleu verdâtre.	Violet-bleu ou lilas franc.	Vert assombri, légère teinte lilas.	Gris verdâtre.	Bleu violacé.	Vert bouteille.
Myrtille.	Gris légèrement marron.	Lilas gris.	Violet-bleu.	Jaunâtre, avec une pointe de lilas ou de rose.	Gris foncé.	Bleu verdâtre un peu rosée sur les bords.	Vert bouteille avec une pointe de marron
Phytolacca.	Gris bleu.	Lilas ou gris bleuâtre avec une pointe de lilas.	Lilas vineux.	Lilas violacé.	Gris jaune, devenant marron.	Vert bleuâtre légèrement violacée.	Lilas, se décolore à l'ébullition.

solution de paraldéhyde puis on ajoute assez d'alcool absolu pour que les liquides se mélangent (environ 15 à 20 cm³). En présence de caramel il se produit en moins de 24 heures au fond de l'éprouvette un dépôt très adhérent dont la couleur va du jaune-brun au brun foncé. On dissout ce précipité dans de l'eau chaude, on filtre et on concentre à 1 cm³. Ajouté à une solution fraîchement préparée de deux parties de chlorhydrate de phénylhydrazine et de trois parties d'acétate de soude dans 20 cm³ d'eau il produit un précipité brun (on évite le contact de l'eau au moyen d'une couche d'huile de paraffine).

[Pour terminer ce chapitre nous rappellerons qu'en France la coloration artificielle des vins, même avec des produits inoffensifs est absolument prohibée par l'article 2 de la loi du 11 juillet 1891.]

14. Dosage de l'acide tartrique total, de l'acide tartrique libre, du tartre et de l'acide tartrique combiné aux alcalino-terreux.

Méthode officielle allemande

« *a*) *Dosage de l'acide tartrique total.*— A 100 cm³ de vin contenus dans un gobelet de verre on ajoute 2 cm³ d'acide acétique cristallisable, 0 cm³ 5 d'une solution d'acétate de potassium à 20 o/o et 15 gr. de chlorure de potassium pur et pulvérisé. On dissout autant que possible ce dernier en agitant et on ajoute 15 cm³ d'alcool à 95° (en volumes). Après avoir déterminé la précipitation du tartre en frottant fortement pendant environ une minute les parois du vase avec une baguette de verre on laisse reposer 15 heures à la température de la chambre puis on filtre le précipité cristallin. Dans ce but on se sert d'un creuset de Gooch en platine ou en porcelaine garnie d'une couche mince d'amiante recouverte d'une toile de platine dont les mailles ont au moins 1/2 mm. de large, ou plus simplement garni d'un disque de porcelaine de Witt recouvert de pâte de papier à filtre. Dans les deux cas on aspire le liquide au moyen d'une trompe à eau. Le précipité cristallin est lavé avec un mélange de 15 gr. de chlorure de potassium, 20 cm³ d'alcool à 95° et 100 cm³ d'eau distillée. Le gobelet de verre sera rincé trois fois avec quelques centimètres cubes de cette solution qu'on laisse bien égoutter chaque fois. On lave alors trois fois le précipité et le filtre avec quelques centimètres cubes de solution de lavage ; on ne doit pas employer en tout plus de 20 cm³ de cette dernière. Le précipité rassemblé sur le filtre est transvasé dans le gobelet de verre au moyen d'eau distillée bouillante exempte d'alcali et la solution obtenue, chauffée jusqu'à ébullition, est titrée à cette température avec une solution de soude 1/4 normale en se servant de papier de tournesol sensible bleu-violet.

« *Calcul* : Si on emploie pour le titrage *a* centimètres cubes de soude 1/4 normale, le vin contient :

$x = 0{,}0375\ (a + 0{,}6)$ gr. d'acide tartrique total dans 100 cm³.

« *b*) *Dosage de l'acide tartrique libre.* — On incinère dans une cap-

sule de platine (en suivant les indications du n° 4) 50 cm^3 d'un vin ordinaire ou 25 cm^3 d'un vin très chargé en sucre. On ajoute aux cendres 20 cm^3 d'acide chlorhydrique 1/4 normal et 20 cm^3 d'eau distillée, puis on chauffe sur une petite flamme jusqu'à commencement d'ébullition. On titre la liqueur chaude avec une solution de soude 1/4 normale en employant du papier de tournesol sensible bleu-violet.

« *Calcul* : Si on a employé *a* centimètres cubes de vin, si pour le titrage il a fallu *b* centimètres cubes de soude 1/4 normale et si le vin contient en outre *c* gr. d'acide tartrique total dans 100 cm^3 (dosé suivant 14 *a*) il existe dans ce vin :

$$x = c - \frac{3,75\,(20 - b)}{a} \text{ gr. d'acide tartrique libre par 100 cm}^3.$$

$$\text{Si } a = 50 \qquad x = c + 0,075\,b - 1,5$$
$$\text{Si } a = 25 \qquad x = c + 0,15\,b - 3.$$

« *c*) *Dosage du tartre*. — On incinère dans une capsule de platine (en suivant les indications du n° 4) 50 cm^3 d'un vin ordinaire ou 25 cm^3 d'un vin très chargé en sucre. Les cendres sont épuisées avec de l'eau distillée chaude, la solution est filtrée sur un petit filtre et on lave soigneusement à l'eau chaude la capsule ainsi que le filtre. A cette solution aqueuse on ajoute 20 cm^3 d'acide chlorhydrique 1/4 normal et on chauffe sur une petite flamme jusqu'à commencement d'ébullition. Le liquide chaud est alors titré avec une solution de soude 1/4 normale en se servant de papier de tournesol sensible bleu-violet comme indicateur.

« *Calcul* : Si on a employé *d* centimètres cubes de vin, si pour le titrage il a fallu *e* centimètres cubes de soude 1/4 normale et si de plus le vin contient *c* gr. d'acide tartrique totale dans 100 cm^3 (dosé suivant 14 *a*) on calcule d'abord la valeur de *n* d'après la formule suivante :

$$n = 26,67\,c - \frac{100\,(20 - e)}{d}$$

« α) Si *n* est $\leq$ O la totalité de l'acide tartrique est contenue dans le vin sous forme de tartre, et alors il existe dans le vin :

$$x = 1,2533\,c \text{ gr. de tartre dans 100 cm}^3.$$

« β) Si *n* est > O il existe dans le vin :

$$x = \frac{4,7\,(20 - e)}{d} \text{ gr. de tartre dans 100 cm}^3.$$

« *d*) *Dosage de l'acide tartrique combiné aux alcalino-terreux*. — La quantité d'acide tartrique combiné aux alcalino-terreux se déduit du dosage de l'acide tartrique libre et du dosage du tartre d'après 14 *b* et 14 *c*. Si *b*, *d* et *e* ont la même signification et si :

« α) *n* est $\leq$ O le vin ne contient pas d'acide tartrique combiné aux alcalino-terreux ;

« β) *n* est > O et s'il existe de l'acide tartrique libre le vin contient :

$$x = \frac{3,75\,(e - b)}{d} \text{ gr. d'acide tartrique}$$

combiné aux alcalino-terreux dans 100 cm^3 ;

« γ) n est $>$ O et s'il n'existe pas d'acide tartrique libre, le vin contient :

$$x = c - \frac{3,75\,(20 - e)}{d} \text{ gr. d'acide tartrique}$$

combiné aux alcalino-terreux dans 100 cm^3. »

La méthode décrite pour le dosage de l'acide tartrique et de l'acide tartrique libre est due à Mœslinger [1] et elle a été indiquée d'abord par Barth [2]; le dosage du tartre et de l'acide tartrique combiné aux alcalino-terreux est du à Barth [3]. Par décret du chancelier du 2 juillet 1901 les indications primitives des prescriptions officielles ont été modifiées sur la proposition de Kulisch [4] et arrêtées au texte qui vient d'être indiqué. Les modifications concernent la quantité d'acétate de potassium à ajouter et le calcul de l'acide tartrique combiné aux alcalino-terreux. Le texte primitif ne mentionnait pas que, suivant les circonstances, des quantités variables d'acétate de potassium étaient nécessaires pour la précipitation complète du tartre et la description de la méthode donnée plus tard par Mœslinger n'insistait pas sur ce point si important.

La méthode Mœslinger dépasse en précision toutes les autres méthodes proposées, bien qu'elle ne soit pas parfaite à tous les points de vue. Il faut noter surtout que l'addition prescrite de 0 cm^3 5, d'une solution d'acétate de potasse à 20 o/o n'est calculée que pour des vins et des moûts normaux. Pour d'autres liquides, par exemple pour ceux qui ont subi une addition importante d'acide tartrique, la quantité de sel de potasse nécessaire doit être déterminé par des essais spéciaux. Un excès peut également avoir, dans cette méthode, une influence sur la précipitation ; en général on pourra considérer comme la plus exacte la quantité de tartre maxima obtenue par des additions croissantes de sel de potassium. Enfin dans certains cas la précipitation du tartre pourra être influencée par la composition particulière du vin (par exemple en présence de grandes quantités de sulfates).

Les variations de température dans le laboratoire ne sont pas sans influence sur la précipitation, et pendant l'été une température élevée peut diminuer considérablement la quantité de précipité ; par suite, on cherchera autant que possible à maintenir une température de 15° (par exemple en laissant reposer à la cave). Une agitation de 10 minutes à l'aide d'un agitateur mécanique empêche les retards qui peuvent facilement se produire dans la précipitation. Pour le lavage du précipité on peut l'effectuer dans un creuset de Gooch en se servant de la solution indiquée. Il est inutile de couvrir l'amiante avec une toile métallique si l'aspiration

[1] Halenke et Mœslinger, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, 34, 279.
[2] *Forschungsber. f. Lebensmittel usw.*, 1, 207.
[3] *Zeitschr. f. anal. Chem.*, 32, 650 ; 34, 288.
[4] *Zeitschr. f. angew. Chem.*, 1898, p. 1143.

de la trompe est suffisamment puissante et si l'on ne verse le liquide que lorsqu'elle est en action. Afin de ne pas dépasser les 20 cm³ de liquide de lavage, on se sert d'une éprouvette montée en pissette.

Les 0 cm³ 6 ajoutés à la quantité de soude 1/4 normale employée représentent la correction correspondant à la solubilité du tartre dans les quantités de liquides indiquées. Si la précipitation est effectuée en double comme par exemple pour les moûts, il faudra doubler également la correction.

Primitivement, Möslinger a proposé pour les vins une addition de 10 à 15 cm³ d'alcool suivant leur degré alcoolique, les prescriptions officielles indiquent 15 cm³ dans tous les cas. Pour les moûts, il serait cependant très utile, d'après Möslinger, d'en employer toujours 20 cm³ afin de se placer dans des conditions analogues à celles du vin au point de vue de la teneur en alcool et par suite au point de vue de la solubilité du tartre.

La précipitation du tartre dans les moûts entraîne toujours d'autres substances acides, d'après Möslinger. Il faut déterminer cette erreur et l'éviter en rétablissant dans la solution titrée du précipité les conditions de la précipitation du tartre par addition de la quantité correspondante d'acide chlorhydrique normal, de chlorure de potassium, d'acide acétique cristallisable et d'alcool, puis en titrant une seconde fois l'acidité du précipité obtenu en faisant une correction pour la quantité de liquide. Les résultats de la seconde précipitation, qui sont inférieurs d'environ 1/15 à ceux de la première, seront considérés comme les seuls valables.

Les indications de Möslinger concernant la diminution de la quantité de tartre lors de la seconde précipitation, sont exactes ; elles le sont un peu moins dans le cas de vins très acides. La présence de grandes quantités d'acide sulfurique dans le vin influe également sur la précipitation du tartre. Il faut tenir compte de ces causes d'erreur lorsqu'on emploie la méthode, surtout lorsqu il s'agit de recherches scientifiques et quand on veut comparer la teneur en acide tartrique du moût et celle du vin.

Le dosage de l'acide tartrique libre, du tartre et de l'acide tartrique combiné aux alcalino-terreux repose sur l'hypothèse que toutes les bases contenues à l'état de sels organiques dans le vin et plus tard à l'état de carbonates dans les cendres sont primitivement combinées à l'acide tartrique pour former des bitartrates. On comprend sous le nom d'acide tartrique libre la fraction de l'acide tartrique total qui, étant donné l'alcalinité totale des cendres, ne pouvait pas être à l'état de bitartrate. Si la quantité totale d'acide tartrique est suffisante, on calcule comme tartre la quantité d'acide tartrique correspondant aux alcalis solubles dans l'eau, en supposant que ces alcalis soient également combinés sous forme de bitartrate. Avec la même hypothèse, on considère comme acide tartrique combiné aux alcalino-terreux la fraction de l'acide tartrique total qui n'est pas à l'état de tartre et qui peut être combinée sous forme de bitartrate aux substances alcalines insolubles dans l'eau contenues dans les cendres.

Tout ce mode de calcul repose sur des hypothèses qui, sans aucun doute, sont inexactes, étant donné nos connaissances sur la combinaison des bases en présence de différents acides. Cette détermination du mode de liaison de l'acide tartrique n'est donc qu'un calcul absolument conventionnel dont les bases ne se reconnaissent d'ailleurs pas du tout dans les formules des prescriptions officielles. On trouvera des formules plus convenables pour la détermination de ces relations dans KULISCH, *l. c.*, p. 1144.

Le dosage du tartre et de l'acide tartrique combiné aux alcalino-terreux repose donc sur une base très incertaine, car, aussi bien dans la première description de la méthode que dans les prescriptions officielles, il n'est pas tenu compte du fait que la détermination des alcalis solubles dépend d'une façon considérable du mode de lavage des constituants insolubles des cendres. Ces derniers sont, à un certain degré, solubles dans l'eau chaude (par exemple le carbonate de chaux) et communiquent aux eaux de lavage une réaction nettement alcaline. Si par suite on cherche à contrôler la fin du lavage par la disparition de l'alcalinité de l'eau de lavage, on peut trouver une « alcalinité soluble » beaucoup trop élevée. Les dosages ne pourront par suite être concordants que si on établit une convention exacte concernant le mode de lavage à employer. Il suffirait par exemple de décider que la solution aqueuse ne doit pas dépasser 50 cm³, y compris les eaux de lavage chaudes [1].

Méthode officielle française

[« *Acide tartrique total.* — Au moyen d'une pipette à deux traits, on mesure 20 cm³ de vin qu'on place dans une fiole conique à fond plat de 250 cm³; on ajoute 1 cm³ d'une solution de bromure de potassium à 10 o/o et 40 cm³ d'un mélange à volumes égaux d'éther à 65° et d'alcool à 90°, on bouche la fiole, on agite et on laisse la fiole au repos pendant trois jours à la température ordinaire. Au bout de ce temps on décante le liquide sur un petit filtre sans plis, on lave la fiole et le filtre avec une petite quantité de mélange éthéro-alcoolique, puis on introduit le filtre dans la fiole; on ajoute 40 cm³ d'eau tiède pour redissoudre le précipité de tartre qui est resté pour la plus grande partie adhérent aux parois de la fiole conique. On maintient pendant quelques instants à une douce chaleur, puis, quand la dissolution est opérée entièrement, on ajoute 1 cm³ d'une solution alcoolique de phénol-phtaléine à 1 o/o, et on titre l'acidité au moyen d'une solution N/20 de soude caustique. Soit n le nombre de centimètres cubes de cette solution nécessaires pour obtenir la saturation :

$$(n \times 0,47) + 0,2$$

donnera la teneur en tartre correspondant à l'acide tartrique total par litre de vin.

Potasse. — « On opère comme ci-dessus, mais au lieu d'ajouter une solution de bromure de potassium on ajoute 1 cm³ d'une solution à 10 o/o

[1] KULISCH, *Zeitschr. f. angew. Chem.*, 1899, page 6; et les objections de FRESENIUS et GRÜNHUT, *Zeitschr. f. anal. Chem.* 38, 47.

d'acide tartrique dans l'eau alcoolisée à 20°. Le lavage doit être fait plus soigneusement que dans l'essai précédent. Pour éliminer les dernières traces d'acide tartrique libre qui pourraient être restées sur le filtre, on verse goutte à goutte sur les bords de celui-ci de l'alcol à 95°.

« Le titrage s'opère comme le précédent ; le calcul est identique et donne la teneur en tartre correspondant à la potasse totale. »

Le procédé officiel de dosage de l'acide tartrique total n'est autre que celui de MM. Berthelot et Fleurien [1]. En opérant de la même façon, mais sans addition de bromure de potassium, on obtiendrait le bitartrate de potasse existant dans le vin. La différence entre ces deux dosages donnera évidemment la teneur en tartre correspondant à l'acide tartrique libre du vin.

Le procédé de MM. Berthelot et Fleurien donne pour le dosage du tartre des résultats inexacts dans le cas des vins plâtrés, il faut alors, avant de procéder à l'essai, éliminer la chaux, en traitant le liquide par une petite quantité d'acétate de potassium et précipitant la chaux à l'état d'oxalate ou se servir de la méthode Reboul et Hubert qui donne dans ces conditions de meilleurs résultats.

Procédé de Reboul *et* Hubert *pour le dosage du tartre, de l'acide tartrique total et de l'acide tartrique libre.* — On concentre à 5 cm³ dans une capsule de porcelaine 100 cm³ de vin en opérant au bain-marie, puis on abandonne 12 heures dans un endroit frais.

Au bout de ce temps, on mélange les cristaux obtenus avec 2 à 3 cm³ d'alcool à 42° en les écrasant avec un agitateur en verre. On prépare un creuset de Gooch garni de pâte d'amiante lavée à l'acide azotique et à l'eau, on le relie à une trompe à eau et on décante sur ce filtre le liquide alcoolique ayant servi à laver les cristaux de tartre. On répète cette opération de lavage jusqu'à ce que les cristaux soient bien propres, mais en évitant d'employer en tout plus de 20 cm³ d'alcool. Finalement on fait tomber les cristaux dans le creuset de Gooch et on les lave avec un peu d'alcool.

A l'aide d'un jet d'eau distillée, on fait tomber le contenu du creuset de Gooch dans une capsule de porcelaine. On ajoute de l'eau distillée et on dissout le tartre à l'ébullition. Lorsque le liquide est refroidi, on en effectue le titrage avec de la soude décinormale en se servant de phtaléïne comme indicateur. On obtient la teneur du vin en tartre, par litre, en multipliant le nombre de centimètres cubes de soude employés par 0,188 et en ajoutant 0 gr. 02 pour le bitartrate resté en solution.

Ce procédé peut également servir à doser l'acide tartrique total et, par différence, l'acide tartrique libre, en ayant soin d'ajouter aux 100 cm³ de vin à évaporer 10 gouttes de bromure de potassium à 20 o/o. On multiplie alors le nombre de centimètres cubes de soude employés par 0,15, ce qui donne l'acide tartrique total contenu dans le vin en grammes par litre.

On obtient finalement l'acide tartrique libre en multipliant par 0,15 la

[1] *Annales de chimie et de physique* (4), t. V, page 185.

différence entre le nombre de centimètres cubes de soude nécessaires pour titrer le bitartrate de potasse proprement dit.

BERTHELOT et DE FLEURIEU ont constaté que la plupart des vins ne contiennent que peu ou point d'acide tartrique par litre, mais renferment également d'autres acides à l'état libre. Ainsi, dans un vin ayant une acidité totale équivalente à 7 gr. 4 d'acide tartrique par litre, le bitartrate de potassium et l'acide libre ne représentaient que 1 gr. 6, de telle sorte qu'il y en avait encore 5 gr. 8 en excès. Dans cette quantité, l'acide succinique comptait pour 1 gr. 5 et l'acide acétique pour quelques décigrammes, de telle façon qu'il restait encore plus de la moitié représentée par d'autres acides.]

15. Dosage de l'acide sulfurique dans les vins blancs

Voir n° 5 (page 616).

16. Dosage de l'acide sulfureux.

Méthode officielle allemande.

« Pour le dosage de l'acide sulfureux on se sert du dispositif suivant. Un ballon de 400 cm³ est bouché avec un bouchon percé de deux trous dans lesquels passent deux tubes de verre. Le premier descend jusqu'au fond du ballon, le second ne va pas plus loin que le col et est relié à un réfrigérant de LIEBIG. Ce dernier est relié par un bouchon percé avec un tube en U portant une boule soufflée (tube PÉLIGOT).

« On fait passer par le tube qui descend jusqu'au fond du ballon, un courant d'acide carbonique jusqu'à ce que l'air contenu dans l'appareil soit chassé. On introduit dans le tube PÉLIGOT 50 cm³ de solution d'iode (préparée en dissolvant 5 gr. d'iode pur et 7 gr. 5 d'iodure de potassium dans de l'eau et en complétant à 1 litre), on soulève un peu le bouchon du ballon et on laisse couler dans ce dernier 100 cm³ de vin contenus dans une pipette, le tout sans interrompre le courant d'acide carbonique. Après avoir ajouté 5 gr. d'acide phosphorique sirupeux on chauffe le vin avec précaution et on en distille la moitié tout en faisant passer l'acide carbonique.

« On verse alors la solution d'iode, qui doit être encore colorée en brun, dans un gobelet de verre, on rince soigneusement le tube PÉLIGOT avec de l'eau, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, on chauffe le tout rapidement et on précipite au moyen de chlorure de baryum l'acide sulfurique formé par oxydation de l'acide sulfureux. Le précipité de sulfate de baryum est ensuite traité comme il a été indiqué au n° 5.

« *Calcul.* — Si on a pesé a grammes de sulfate de baryum, le vin contient :

$$x = 0{,}2748\ a \text{ grammes d'acide sulfureux } (SO^2) \text{ dans } 100 \text{ cm}^3.$$

« *Remarque 1.* — La teneur totale du vin en acide sulfureux peut également être déterminée par le procédé suivant : Dans un ballon de 200 cm³ environ on introduit 25 cm³ de lessive de potasse contenant environ 56 gr. d'hydrate de potassium par litre, on ajoute ensuite 50 cm³ de vin en laissant plonger la pointe de la pipette dans la potasse pendant l'écoulement. Après avoir agité à plusieurs reprises on laisse reposer le mélange pendant 15 minutes. On ajoute alors au liquide alcalin 10 cm³ d'acide sulfurique dilué (obtenu en mélangeant 1 partie d'acide sulfurique avec 3 parties d'eau) et quelques centimètres cubes de solution d'amidon, on titre ensuite avec une solution d'iode 1/50 normale. On laisse couler l'iode goutte à goutte rapidement, mais avec précaution, jusqu'à ce que la couleur bleue de l'iodure d'amidon persiste encore quelque temps après avoir agité 4 à 5 fois.

« *Calcul de l'acide sulfureux total.* — Si pour 50 cm³ de vin on a employé *a* centimètres cubes d'iode 1/50 normal, le vin contient :

$x = 0{,}00128\, a$ grammes d'acide sulfureux total (SO^2) dans 100 cm³.

« D'après des expériences récentes l'acide sulfureux du vin est en partie combiné aux matières organiques et en partie libre ou à l'état de bisulfites alcalins. Le dosage de l'acide sulfureux libre s'effectue par le procédé suivant : On fait passer pendant 10 minutes un courant d'acide carbonique dans un ballon de 100 cm³ environ ; dans une bouteille de vin fraîchement débouchée on prélève 50 cm³ de liquide avec une pipette et on les laisse couler dans le ballon plein d'acide carbonique. On ajoute 5 cm³ d'acide sulfurique dilué et on titre comme précédemment avec une solution d'iode 1/50 normale.

« *Calcul de l'acide sulfureux libre.* — Si pour 50 cm³ de vin on a employé *a* centimètres cubes d'iode 1/50 normal, le vin contient :

$x = 0{,}00128\, a$ grammes d'acide sulfureux libre (SO^2) dans 100 cm³.

« La différence entre l'acide sulfureux total et l'acide sulfureux libre donne la quantité d'acide sulfureux combinée aux substances organiques du vin.

« *Remarque 2.* — Il faut indiquer si la teneur totale en acide sulfureux a été déterminée par le procédé décrit à la remarque 1. Dans tous les cas il est bon de déterminer l'acide sulfureux libre et l'acide sulfureux combiné aux matières organiques. »

Il faut se rappeler que l'acide sulfureux s'oxyde lorsque le vin est au contact de l'air et qu'il peut surtout se dégager pendant une filtration ; par suite son dosage doit être effectué aussitôt après l'ouverture du flacon. Pour les mêmes raisons il est bon de doser l'acide sulfurique aussitôt le flacon débouché lorsque les vins contiennent beaucoup d'acide sulfureux ; dans ce but on chassera l'acide sulfureux par une ébullition prolongée, ou on opérera sur le résidu de la distillation de l'acide sulfureux. Dans ce dernier cas on n'ajoutera pas d'acide phosphorique, car, d'après les recherches de l'auteur, cette addition n'a aucune influence sur le résultat.

Le dosage de l'acide sulfureux total avec la solution d'iode et d'après

la remarque 1 est beaucoup moins certain que le dosage par distillation, mais il faut toujours l'employer si l'on veut calculer l'acide sulfureux combiné afin que l'acide total et l'acide combiné soient dosés par des méthodes comparables.

Il est évident que la détermination de l'acide sulfurique formé par oxydation dans le distillat ne peut fournir de conclusions sur la teneur en acide sulfureux que dans le cas où le vin ne contient pas d'autres composés soufrés volatils ; parmi ceux-ci il y a surtout lieu de considérer l'acide sulfhydrique.

Méthode officielle française

[**Acide sulfureux dans les vins blancs et rosés.** — « A. *Essai préliminaire*. — Dans un matras de 200 cm³ environ de capacité, on introduit 25 cm³ d'une solution de potasse caustique à 56 gr. par litre, puis 50 cm³ de vin. On bouche le matras ; on agite pour mélanger le vin et la solution alcaline, et on laisse agir à froid pendant 15 minutes. Cette partie de l'opération a pour but de détruire les combinaisons que l'acide sulfureux a contractées avec les substances aldéhydiques du vin et de faire passer cet acide à l'état de sulfite de potasse. On ajoute ensuite 10 cm³ d'acide sulfurique dilué (1 volume d'acide sulfurique à 66° B. pour 2 volumes d'eau), un peu de solution amidonnée, puis on titre au moyen de la liqueur d'iode N/50.

« Soit n le nombre de centimètres cubes de liqueur d'iode employé, $n \times 0{,}0128$ donnera la proportion d'acide sulfureux total (libre et combiné) en grammes par litre.

« B. *Dosage*. — Si l'essai préliminaire indique une quantité d'acide sulfureux supérieure à 300 mgr. par litre, on opérera le dosage de la manière suivante :

« On se sert d'un appareil formé d'un ballon de 400 cm³ environ, fermé par un bouchon de caoutchouc à deux ouvertures. Dans l'une s'engage un tube qui plonge au fond du ballon et qui est relié à un appareil producteur d'acide carbonique. L'autre ouverture est munie d'un tube de dégagement relié lui-même à un tube de Péligot dont chaque boule doit avoir une contenance de 100 cm³ environ. On chasse d'abord l'air de l'appareil en y faisant passer un courant de CO^2. On introduit dans le tube de Péligot 30 à 50 cm³ de solution d'iode (5 gr. d'iode et 7 gr. 5 d'iodure de potassium par litre). On soulève le bouchon du ballon et, sans interrompre le courant de CO^2, on y introduit 100 cm³ de vin et 5 cm³ d'acide phosphorique à 60 degrés Baumé, on referme le ballon et, au bout de quelque temps, on chauffe le vin toujours en faisant passer CO^2, jusqu'à ce que la moitié environ du vin ait distillé dans le tube à boules. Il est bon de plonger celui-ci dans un vase contenant de l'eau froide. On verse le contenu du tube de Péligot, qui doit renfermer encore de l'iode libre, dans un vase à précipité et on y dose l'acide sulfurique par la méthode ordinaire.

Le poids du sulfate de baryte multiplié par 2,7468 donne la proportion de SO^2 par litre.

L'essai préliminaire A n'est autre que la méthode de RIPPER ; le dosage B est la méthode de HAAS.

La méthode de RIPPER ci-dessus décrite donne l'acide sulfureux total (libre et combiné) ; pour doser l'acide sulfureux libre on traite 50 cm³ de vin par quelques gouttes d'acide sulfurique dilué au tiers, on ajoute un peu d'empois d'amidon et on titre avec une liqueur d'iode N/50 comme dans le cas de l'acide sulfureux total. En retranchant l'acide sulfureux libre ainsi déterminé de l'acide sulfureux total on a l'acide sulfureux combiné.

La loi de répression des fraudes interdit la mise en circulation, pour la consommation, des vins contenant plus de 350 mgr. par litre d'acide sulfureux libre et combiné.

Tube sulfuro-œnométrique DUJARDIN. — Pour faciliter encore le dosage de l'acide sulfureux dans les vins blancs par le procédé A (de RIPPER), M. DUJARDIN a construit un tube sulfuroœnométrique (fig. 262) basé sur le même principe que les tubes acidimétriques. En voici le mode d'emploi :

Verser dans le tube tenu verticalement sur un pied le vin blanc à essayer jusqu'au trait vin, ensuite la solution titrée de potasse jusqu'au second trait; mélanger et laisser en présence quinze minutes; ajoutez la solution acide jusqu'au troisième trait et ensuite l'indicateur d'amidon.

Verser lentement avec le flacon, et par petites portions, la solution titrée d'iode, incliner le tube au-dessus d'un papier blanc et mélanger après chaque addition en amenant le liquide dans la boule supérieure. Arrêter lorsque la coloration bleue [1] de l'iodure d'amidon formé persiste pendant quelques instants.

On lit alors directement, sans calcul, la richesse en acide sulfureux total, exprimée en milligrammes, par litre. Pour obtenir plus de sensibilité il sera bon de verser les dernières gouttes d'iode avec une pipette.

Fig. 262. — Tube sulfuro-œnométrique Dujardin.

Procédé L. MATHIEU. — La méthode de RIPPER manque de précision lorsque le vin contient plus de 300 mgr. d'acide sulfureux par litre, elle ne peut pas être employée non plus avec les liquides colorés (vins rouges, vins de liqueur) car la réaction finale est alors inappréciable. Il faut alors avoir recours à la méthode de HAAS qui est assez compliquée. M. MATHIEU a combiné pour ce dosage spécial un dispositif très ingénieux en se servant du petit alambic de SALLERON qu'il a approprié à sa méthode.]

[1] Certains vins ne donnent pas la réaction franchement bleue, mais une teinte verdâtre très caractéristique.

17. Recherche et dosage de la saccharine

Méthode officielle allemande

« On évapore au bain-marie dans une capsule de porcelaine 100 cm³ de vin additionnés de sable grossier bien lavé, on mélange le résidu avec 1 à 2 cm³ d'une solution d'acide phosphorique à 30 o/o et on traite en remuant constamment avec un mélange à volumes égaux d'éther et d'éther de de pétrole en maintenant une douce température. On filtre le liquide obtenu sur de l'amiante purifié, on le reçoit dans un ballon et on continue ainsi l'extraction jusqu'à ce que l'on ait obtenu 200 à 250 cm³ de liquide filtré. On distille alors la majeure partie des éthers au bain-marie, on transvase le résidu dans une capsule de porcelaine, on rince bien le ballon avec de l'éther, on chasse complètement l'éther et l'éther de pétrole et on reprend le résidu par une solution diluée de carbonate de soude. On filtre la solution dans une capsule de platine, on évapore à sec, on mélange le résidu sec avec une quantité 4 à 5 fois plus grande de carbonate de soude et on introduit peu à peu ce mélange dans du salpêtre fondu. On dissout la masse blanche dans l'eau, on acidule avec précaution au moyen d'acide chlorhydrique dans un becherglass recouvert d'un verre de montre et on précipite, par le chlorure de baryum, l'acide sulfurique provenant de la saccharine en opérant comme il a été décrit au n° 5.

Calcul. — « Si en traitant 100 cm³ de vin on a obtenu a grammes de sulfate de baryum, le vin contenait :

$$x = 0{,}7857\ a \text{ grammes de saccharine par } 100 \text{ cm}^3. »$$

Cette méthode ne peut en aucune façon être considérée comme un dosage quantitatif au sens propre du mot ; d'ailleurs le fait de la présence d'une combinaison sulfurée dans l'extrait éthéré ne constitue pas une preuve indiscutable de la présence de la saccharine. Il faudra d'abord vérifier si le résidu donné par l'éther possède une saveur sucrée intense. Dans ce cas seulement un essai ultérieur devient nécessaire. Parmi toutes les méthodes proposées, la meilleure semble être la transformation de la saccharine en acide salicylique elle devra bien entendu être précédée d'une recherche très minutieuse de l'acide salicylique lui-même [1].

Méthode officielle française

[La recherche de la saccharine par la méthode officielle française repose précisément sur la transformation en acide salicylique ; on la trouvera dans les documents officiels contenus dans le tome II, fasc. II.]

[1] Schmidt, d'après Pinette, *Repert. d. anal. Chem.* 7.437. Faire évaporer dans le creuset d'argent avec 1 gr. de soude caustique, fondre à environ 250° C dans un bain d'air pendant 1/2 heure, aciduler et extraire l'acide salicylique en agitant avec un mélange d'éther de pétrole et d'éther. Rechercher l'acide salicylique au moyen du perchlorure de fer.

18. Recherche de l'acide salicylique

Méthode officielle allemande.

« Dans un entonnoir cylindrique à décantation on mélange 50 cm³ de vin avec 50 cm³ d'un mélange à volumes égaux d'éther de pétrole et d'éther. On agite fréquemment en évitant de produire une émulsion mais en mélangeant bien les deux liquides. On sépare ensuite la couche éthérée, on la filtre sur un filtre sec, on évapore le mélange d'éthers au bain-marie et on mélange le résidu avec quelques gouttes de solution de perchlorure de fer; une coloration rouge-violet indique la présence d'acide salicylique.

« Par contre s'il se produit une coloration noire ou brun foncé on ajoute au mélange quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on reprend par l'eau, on agite à nouveau avec le mélange d'éther de pétrole et d'éther et on continue comme il a été indiqué précédemment. »

Le souci d'éviter la formation d'une émulsion peut conduire à ne pas faire entrer le vin suffisamment en contact avec l'éther. L'agitation doit par suite être continuée longtemps. On peut déceler d'une façon plus certaine des traces d'acide salicylique en plaçant le flacon une heure dans un agitateur mécanique. On sépare ensuite facilement les liquides en ajoutant quelques gouttes d'alcool. Si on le juge nécessaire on recommencera le traitement. Il est bon également de procéder à une extraction continue par l'éther en se servant d'un appareil approprié tel que l'extracteur de SCHACHERL pour le dosage de l'acide lactique ou l'appareil de HAGEMANN[1], surtout quand il s'agit de quantités de vin plus considérables.

Des traces d'acide salicylique peuvent être masquées par la présence de petites quantités de tannin. Le second épuisement avec le mélange d'éthers a précisément pour but d'éliminer le tannin et il est bon, lorsqu'une coloration noirâtre se produit, de répéter ce traitement à plusieurs reprises. Seule une coloration violette pure et nette sous l'action du perchlorure de fer peut constituer une preuve certaine de la présence de l'acide salicylique.

La réaction est cependant sensible et en agitant avec soin, d'après la méthode officielle, on peut encore déceler 0 gr. 25 à 0 gr. 5 d'acide salicylique dans un hectolitre de vin. Si l'on emploie des quantités de vin plus considérables et une extraction continue on pourra retrouver encore des quantités beaucoup plus faibles d'acide salicylique. Mais, il faudra néanmoins dans ce cas tenir compte également de l'intensité de la réaction (expériences comparatives avec des quantités connues) pour décider s'il y a eu ou non addition d'acide salicylique. En effet on a démontré plusieurs fois l'existence dans les plantes de petites quantités de corps donnant la réaction de l'acide salicylique et il semble en exister également dans les vins naturels.

[1] *Berliner Berichte*, 1893, page 1975.

Méthode officielle française

[La recherche a lieu par la réaction au perchlorure de fer après extraction par la benzine. On trouvera le mode opératoire au tome II, fasc. II, page 481.

Nous donnerons ici une méthode de dosage rapide de l'acide salicylique par l'emploi de la benzine seule.

Procédé H. Pellet. — Cette méthode, comme on le verra, permet, une fois installé, d'exécuter un dosage d'acide salicylique en moins de dix minutes.

Voici comment on procède :

1° Prendre 10 cm³ de vin à essayer dans un tube portant deux traits, l'un à 10 cm³, l'autre à 30 cm³;

2° Y mettre deux à trois gouttes d'acide sulfurique à 30° Baumé;

3° Verser de la benzine (de houille, non de l'essence de pétrole) jusqu'au trait marquant 30 cm³, soit 20 cm³ de benzine ;

4° Agiter par retournement environ 30 secondes;

5° Décanter la benzine surnageante dans un filtre placé sur un tube gradué de 50 cm³. On retire le filtre lorsqu'il y a 10 cm³ de benzine dans le tube;

6° Ajouter à la benzine 10 cm³ d'eau et une goutte de perchlorure de fer à 1.005-1.008 de densité;

7° Agiter par retournement.

Le liquide se colore ou non. On verse de nouveau une goutte de perchlorure de fer et on agite.

S'il n'y a pas de coloration, c'est que la matière renferme moins de 0 gr. 01 par litre, ou n'en contient pas du tout.

Si la coloration a augmenté et qu'elle paraisse trop foncée pour comparer la teinte avec les témoins 3, 4 ou 5 et même 6, dont il sera parlé plus loin, on se trouve en présence d'une grande quantité d'acide salicylique et, pour être certain du dosage, il faut mettre encore 10 cm³ d'eau distillée et voir si la coloration peut être comparée avec un des témoins. Enfin il est bon de s'assurer encore une fois que l'addition d'une goutte ou deux de perchlorure de fer n'augmente plus l'intensité de la coloration. Avec un gramme d'acide salicylique par litre, on n'a besoin que de 5 cm³ de benzine étendue à 50 cm³ au total, avec l'eau. La coloration est intense, mais peut être appréciée.

8° On a préparé des tubes semblables, comme verre et comme diamètre, au tube de 50 cm³, mais non divisés et dans lesquels on a mis successivement :

Tube n° 1.	9 cm³ 9	d'eau distillée et. . .	0 cm³ 1	d'une solution d'acide salicylique à 1 gr. par litre.
n° 2.	9 8	— — . . .	0 2	
n° 3.	9 7	— — . . .	0 3	
n° 4.	9 6	— — . . .	0 4	
n° 5.	9 5	— — . . .	0 5	
n° 6.	9 4	— — . . .	0 6	

9° On trouve par exemple que la coloration correspond au tube n° 4.

(Avec un peu d'habitude on peut apprécier le quart, c'est-à-dire 4 1/4, 4 1/2).

Si l'on a opéré sur 10 cm³ de vin + 20 cm³ de benzine et qu'on ait remis 10 cm³ de benzine avec 10 cm³ d'eau distillée, on a donc, en résumé, la coloration correspondant à l'acide salicylique renfermé dans 5 cm³ de vin ; or il suffit de multiplier le numéro du tube par 0,2 pour avoir le résultat par litre, soit pour le cas présent 0 gr. 08.

Mais, d'après l'expérience, un seul traitement à la benzine n'enlève pas tout l'acide salicylique contenu dans le vin, et pour avoir le résultat exact il suffit pour les solutions de 0 gr. 05 à 0 gr. 08 d'acide salicylique par litre trouvé par la méthode ci-dessus, d'ajouter directement le chiffre 0 gr. 020 et le chiffre 0 gr. 030 pour les solutions plus riches.

Ainsi, par le procédé ci-dessus on aurait ajouté 0 gr. 02, et le résultat final serait de 0 gr. 1.

Autre exemple : on a pris 10 cm³ de vin + 20 cm³ de benzine, agité, etc. ; filtré ; 10 cm³ de benzine + 10 cm³ d'eau ont donné trop de coloration, on a été obligé de mettre 20 cm³ d'eau au total.

La coloration correspond alors au tube n° 3.

Donc l'eau (provenant du vin) renfermait par 10 cm³, 0 gr. 0003 d'acide salicylique.

Pour les 20 cm³ correspondant aux
10 cm³ de benzine, on a. . . . 0 gr. 0006
Et pour 20 cm³ de benzine, on a. . 0 0012

Or, si 10 cm³ de vin = 0 gr. 0012,
100 cm³ = 0 12.

En ajoutant 0 gr. 03 on a finalement 0 gr. 15].

19. Recherche de la gomme arabique et de la dextrine

Méthode officielle allemande.

« On mélange 4 cm³ de vin avec 10 cm³ d'alcool à 96° (en vol.). S'il ne se produit qu'un léger trouble floconneux il n'y a ni gomme ni dextrine. Par contre s'il se produit un précipité grumeleux et visqueux dont une partie tombe au fond et l'autre reste collée sur les parois on examinera le vin d'après le procédé suivant :

« On évapore 100 cm³ de vin jusqu'à environ 5 cm³ et tout en agitant on ajoute de l'alcool à 90° jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. Au bout de 2 heures on filtre le précipité, on le dissout dans 30 cm³ d'eau et on introduit la solution dans un ballon de 100 cm³ environ. On ajoute 1 cm³ d'acide chlorhydrique de densité 1,12, on ferme le ballon avec un bouchon portant un tube de verre d'un mètre de long ouvert aux deux bouts. On chauffe le mélange pendant 3 heures dans un bain-marie bouillant et après refroidissement on rend le liquide alcalin avec une solution de carbonate de soude, on étend à un volume déterminé et on dose le sucre formé

par la liqueur de FEHLING comme il a été décrit au n° 10. Le sucre provient de la transformation de la dextrine ou de la gomme arabique ; les vins qui n'en contiennent pas donnent tout au plus des traces de sucre après le traitement précédent. »

Méthode officielle française.
[Voir Essai polarimétrique, page 650].

20. Dosage du tannin

Méthode officielle allemande.

« a) *Evaluation de la teneur en tannin.* — On prend 100 cm^3 de vin dont on chasse l'acide carbonique ; puis on neutralise les acides libres au moyen d'une solution de soude titrée de façon à laisser une acidité de 0 gr. 5 par 100 cm^3 (on se base pour cela sur le dosage du n° 6). On ajoute alors 1 cm^3 d'une solution d'acétate de soude à 4 o/o puis, goutte à goutte, une solution de perchlorure de fer à 10 o/o, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. Une goutte de solution de perchlorure suffit pour précipiter 0 gr. 05 de tannin.

« b) *Dosage du tannin.* — Le dosage du tannin peut être effectué par l'une des méthodes connues ; en tout cas il faudra indiquer le procédé employé. »

D'après les expériences de l'auteur, il n'existe pas actuellement de méthode sûre pour doser le tannin dans le vin. Toutes les méthodes d'estimation n'ont qu'une importance secondaire. On obtient encore aujourd'hui les meilleurs résultats en employant la vieille méthode de NEUBAUER-LOWENTHAL [1]

[Il n'existe pas en France de méthode officielle pour le dosage des matières astringentes, il nous semble cependant nécessaire de décrire les méthodes les plus connues pour effectuer ce dosage. Ainsi que le dit M. KULISCH, celle de LOWENTHAL modifiée par CARPENÉ, PI et SALLERON est encore la plus pratique et donne les résultats les plus concordants.

Le jus de raisin contient un certain nombre de principes astringents, qui semblent tous concourir à la conservation du vin, en rendant insolubles les substances albuminoïdes renfermées dans le moût, lesquelles subissent avec la plus grande facilité la fermentation putride et sont, comme on le sait, la principale cause de la maladie de la graisse et des vins filants. Il résulte de là qu'un grand nombre de vins se conserveraient mieux s'ils étaient plus riches en tannin ; c'est ainsi que certains vins blancs, les vins de Champagne, par exemple, ne peuvent se conserver et s'éclaircir qu'à la condition de recevoir une addition artificielle de tannin ; au contraire, les vins de Bordeaux sont tellement riches en matières astringentes, que malgré l'opération de l'égrappage, pratiquée au moment

[1] *Annalen der Œnologie*, 2, 1 ; décrite avec perfectionnements dans : FRESENIUS-BORGMANN, *Analyse des Weines*, page 99.

de la vendange, ils présentent une saveur d'une âpreté particulière et se conservent pour ainsi dire indéfiniment.

D'après les recherches de F. JEAN, le tannin contenu dans le vin est apporté, en majeure partie, par les râfles et les pépins du raisin lors du cuvage, et les matières astringentes cédées par ces parties de la grappe se composent d'un acide analogue à l'acide tannique, c'est-à-dire capable de précipiter les matières albuminoïdes et la gélatine, et d'un autre acide, en moindre quantité, auquel il a donné le nom d'acide *œnogallique*, parce qu'il est analogue à l'acide gallique et qu'il ne précipite ni les matières albuminoïdes, ni la gélatine. Le moût renfermant une grande quantité de matières albuminoïdes, F. JEAN a été conduit à supposer que dans la plupart des cas le moût ne pouvait contenir de tannin libre ou *œnotannin* capable de précipiter l'albumine végétale et la gélatine, mais de l'acide œnogallique.

Le dosage des matières astringentes des vins peut être effectué à l'aide des méthodes suivantes :

Méthode de A. GIRARD. — MÜNTZ et RAMSPACHER ont indiqué un procédé de dosage de l'acide tannique dans les matières tannantes, qui est basé sur l'absorption du tannin par la peau épilée. La méthode décrite par A. GIRARD [1] repose sur le même principe, seulement ce chimiste substitue à la peau, dont l'emploi présente quelques difficultés lorsqu'il s'agit du vin, les boyaux de mouton dont sont faites les cordes harmoniques. Après avoir été lavés, grattés et soumis à l'action des alcalis, du permanganate de potassium et de l'acide sulfureux, ces boyaux sont tordus et transformés en cordes, puis encore blanchis à l'acide sulfureux. Il faut prendre les cordes immédiatement après cette dernière opération, avant qu'on les ait polies en y incorporant de l'huile; celles qui donnent les meilleurs résultats sont les cordes blanches, connues sous le nom de *ré de violon*; faciles à manier et d'une pureté remarquable, les cordes de cette sorte absorbent avec facilité, en se colorant fortement, les divers principes astringents que contient le vin, tandis que dans le liquide décoloré, privé d'œnotannin, les autres éléments restent inaltérés.

Voici maintenant quelle est la marche à suivre pour le dosage simultané de la matière colorante et de l'œnotannin : On opère sur 100 cm^3 de vin, qu'on étend avec de l'eau, si celui-ci est très chargé. On réunit quatre ou cinq cordes et du faisceau on détache environ 1 gr. de matière pour y doser l'eau. D'autre part, on pèse de ces mêmes cordes 3 à 5 gr., suivant que le vin est plus ou moins chargé, et l'on fait tremper la quantité pesée dans l'eau pendant quatre à cinq heures; dans ce liquide, les cordes se gonflent et deviennent faciles à détordre à la main et on les immerge alors dans le vin à essayer; au bout de vingt-quatre à quarante-huit heures au plus, tout le liquide est complètement décoloré, et l'addition du perchlorure de fer n'y produit plus aucune réaction. Après un lavage à l'eau distillée, on dessèche les fragments de cordes tan-

[1] *Comptes rendus*, t. XCV, p. 185, 1882.

nés et teints d'abord dans un vase plat à 35-40°, puis quand ils ont perdu toute leur propriété adhésive dans un flacon bouchant à l'émeri, où on achève leur dessiccation à une température qui ne doit pas dépasser 100-102°. En comparant leur poids avec celui des cordes qui ont été seulement desséchées, on en déduit la proportion d'œnotannin et de matières colorantes contenus dans le vin.

Méthode de A. Gautier[1]. — La matière colorante rouge des vins (œnoline de Glénard) se comportant comme une substance tannique avec les réactifs employés dans la plupart des méthodes proposées pour le dosage de l'œnotannin, l'œnoline est précipitée et par suite dosée en même temps que l'œnotannin. Le procédé indiqué par A. Gautier a précisément pour but d'éviter la séparation simultanée de l'œnoline et de l'œnotannin[2].

A 100 ou 200 cm³ de vin on ajoute 1 à 2 gr. de carbonate de cuivre, on agite vivement, on verse sur ce mélange un égal volume d'alcool et on laisse reposer le tout pendant 12 à 20 heures; au bout de ce temps, l'œnotannin est entièrement précipité sous forme d'œnotannate de cuivre insoluble. On filtre pour séparer le précipité et on lave celui-ci à l'eau alcoolisée, tant que les liqueurs sont colorées. Cela fait, on introduit le filtre avec le précipité dans un long flacon de 100 cm³ environ, jaugé et portant un trait indiquant 30 cm³. Après avoir rempli préalablement ce flacon avec de l'oxygène (au besoin l'air suffit), on y verse, jusqu'au trait marqué 30 cm³, de l'eau contenant 10 o/o d'ammoniaque liquide, on bouche rapidement et on agite de temps en temps. L'œnotannate de cuivre se dissout dans l'eau ammoniacale et absorbe une quantité d'oxygène proportionnelle à son poids. Au bout de 24 heures, on ouvre le flacon sous l'eau, et l'on constate, en finissant de remplir le flacon avec une burette graduée, quelle quantité de gaz reste et par suite quelle quantité a été absorbée. En répétant la même expérience avec une solution titrée de tannin ordinaire mis en présence d'ammoniaque, il est aussi facile de calculer, en équivalent de tannin de noix galle, la quantité d'œnotannin contenu dans le vin soumis à l'essai.

Méthode de F. Jean *pour le dosage du tannin et de l'acide œnogallique*[3]. — On évapore au bain de sable 100 ou 50 cm³ de vin, de façon à réduire le volume à quelques centimètres cubes. On mélange l'extrait obtenu avec de la silice précipitée et sèche et l'on dessèche le tout à l'étuve vers 60 ou 70°. On pulvérise ensuite la masse, puis on l'introduit dans une petite allonge et on l'épuise avec de l'éther additionné d'un peu d'acide chlorhydrique. On évapore au bain-marie les solutions éthérées et l'on dissout le résidu dans 100 cm³ d'eau distillée. Dans 10 cm³ de la solution aqueuse on titre le tannin et l'acide œnogallique avec une solution

[1] *La sophistication des vins*, p. 168.

[2] F. Jean (*Revue des industries chimiques et agricoles*, t. V, p. 343, 1881) a décrit un procédé, qui permet de doser séparément l'œnoline et l'œnotannin dans les vins ; ce procédé repose sur l'emploi de la solution d'iode dont il se sert pour le dosage du tanin et de l'acide œnogallique (voy. plus haut : *Méthode de* F. Jean), solution dont le titre est établi par rapport à un poids connu d'œnoline et de tannin à l'éther.

[3] *Revue des industries chimiques et agricoles*, 1882.

d'iode, en présence de bicarbonate de sodium, d'après la méthode indiquée par F. JEAN pour le dosage du tannin dans les matières tannantes, en ayant soin de neutraliser la solution avant l'addition du bicarbonate de sodium.

On agite ensuite le reste de la solution aqueuse avec de la peau en poudre pour absorber le tannin; on laisse en contact pendant quelques heures, on passe à travers une toile et dans 10 cm³ du liquide filtré, on détermine, avec la solution d'iode, l'acide œnogallique resté en solution. Retranchant ce second titre, qui correspond à l'acide œnogallique, on a par différence le volume de solution d'iode correspondant au tannin contenu dans le vin.

Le titre de la solution d'iode ayant été établi par rapport à un poids connu de tannin pur et l'acide œnogallique agissant sur la solution d'iode dans la même proportion que le tannin, il est facile de calculer la teneur du vin en tannin et en acide œnogallique.

Méthode de J. SALLERON. — Cette méthode, qui est une modification du procédé de LŒWENTHAL pour l'essai des matières tannantes, ne peut pas être considérée comme scientifiquement exacte, mais elle donne des résultats suffisamment précis pour les besoins de l'industrie vinicole, et elle est d'ailleurs déjà employée par un grand nombre de négociants, particulièrement en Champagne.[1]

Procédé de LŒWENTHAL, *modifié par* CARPENÉ *et* PI. — Ce procédé repose sur la précipitation du tannin à l'état de tannate de zinc; le tannin est remis ensuite en liberté par l'acide sulfurique puis dosé, par le permanganate de potasse et l'indigo suivant le procédé de LŒWENTHAL.

Le dosage par ce procédé nécessite la préparation des solutions suivantes :

1° Acétate de zinc ammoniacal : Dissoudre dans un peu d'eau 4 gr. 5 d'acétate de zinc cristallisé, ajouter un excès d'ammoniaque pour redissoudre le précipité d'oxyde et étendre à 200 cm³.

2° Permanganate de potasse à 0 gr. 558 de sel cristallisé par litre. 1 cm³ vaut 0 gr. 001 de tannin.

3° Solution sulfoindigotique : Dissoudre 1 gr. 5 d'indigotine sublimée dans 30 gr. d'acide sulfurique pur et étendu à 1 litre au bout de quelques jours.

Voici maintenant comment on effectue le dosage :

a) Titrage de la solution sulfoindigotique : Dans un ballon ou un bocal on introduit 10 cm³ de solution sulfoindigotique, 10 cm³ d'acide sulfurique concentré et on étend à 1 litre avec de l'eau distillée. On remplit de permanganate une burette graduée et on le fait couler goutte à goutte dans le liquide indigotique en agitant vivement ce dernier. Le liquide qui était bleu, devient vert, puis jaune pur; la réaction est alors terminée et on lit le nombre de centimètres cubes de permanganate employés,

[1] Voir pour plus de détails SALLERON et MATHIEU, *Etudes sur les vins mousseux*, DUJARDIN, *Notice sur les instruments de précision appliqués à l'Œnologie* (1906).

c'est le titre de la solution indigotique. Il sera bon, si on le peut, d'employer un agitateur mécanique pour brasser le liquide pendant le titrage.

b) Précipitation du tannin à l'état de tannate de zinc : Au moyen d'une pipette jaugée on prélève 5 ou 10 cm^3 de vin suivant sa richesse en principes astringents. On prendra généralement 5 cm^3 de vin lorsqu'il s'agira de vins rouges du Midi, de vins corsés du Bordelais par exemple dont la saveur est très âpre ; on en prendra 10 dans le cas des vins du centre peu colorés et des vins blancs; en ce qui concerne les vins de Champagne qui ne contiennent presque pas de tannin il faut en prendre 50 cm^3. Pour décider quel doit être le volume de vin sur lequel on doit opérer il suffit de dire que lors du dosage par le permanganate, le volume de ce liquide nécessaire pour décomposer le tannin doit être à peu près égal à la moitié de celui qui oxyde l'indigo : s'il faut à peu près 10 cm^3 de permanganate pour décolorer 10 cm^3 d'indigo on prendra une dose de vin exigeant à peu près 5 cm^3 de permanganate. Supposons qu'on emploie, ce qui est le cas le plus fréquent, 10 cm^3 de vin, on les prélève comme on l'a dit avec une pipette jaugée et on les verse dans une capsule de porcelaine ; on ajoute 5 cm^3 d'acétate de zinc : Le mélange doit être alcalin et devenir brun, sinon il faudrait ajouter quelques gouttes d'ammoniaque. On évapore alors au bain-marie jusqu'à ce que le vin soit au moins réduit des 2/3, on enlève du bain-marie et on ajoute un volume d'eau bouillante égale à peu près au volume du liquide évaporé. On porte à l'ébullition, on jette le précipité sur un filtre et on le lave à fond à l'eau chaude. On redissout le précipité dans de l'acide sulfurique dilué en ayant soin de dissoudre également ce qui pouvait adhérer à la capsule et de le joindre à la solution du précipité principal.

c) ***Dosage du tannin.*** — On étend à un litre, on ajoute 10 cm^3 de solution sulfoindigotique et on titre avec le permanganate comme nous l'avons indiqué précédemment pour le titrage de la solution d'indigo.

d) ***Calcul du poids de tannin contenu dans le vin.*** — Soient :

a le nombre de centimètres cubes de vin employé.

b le nombre de centimètres cubes de permanganate nécessaire pour oxyder 10 cm^3 de solution sulfoindigotique.

c le nombre de centimètres cubes de permanganate nécessaire pour oxyder 10 cm^3 de solution sulfoindigotique et le tannin de a cm^3 de vin.

x la teneur du vin en matières astringentes exprimée en grammes par litre.

On a :

$$x = (c - b) \, 0 \text{gr.} 001 \times \frac{1000}{a} = \frac{c - b}{a}$$

Le rendement en tannin du procédé serait d'après un grand nombre d'expériences de 93 o/o ;

La teneur exacte du vin en tannin serait donc, en tenant compte de cette correction :

$$x = \frac{c-b}{a} \times \frac{100}{93} = 1{,}07\left(\frac{c-b}{a}\right).$$

A la suite de la description des procédés de dosage du tannin dans les vins, il nous semble utile d'ajouter quelques mots sur le tannisage et le collage des vins.

Tannisage et collage des vins. — La conservation des vins est assurée par l'alcool et par le tannin. Lorsque dans l'opération du collage on ajoute au vin un clarifiant, il se produit une coagulation de ce corps sous l'influence du tannin et les flocons formés entraînent les impuretés en se déposant. Tel est le mécanisme du collage des vins.

Mais on comprend facilement que dans cette opération on peut ajouter un excès de clarifiant ; le vin est alors dit surcollé et il ne contient plus de tannin, mais un excès de colle en dissolution, produit qui devient un agent de putréfaction et de trouble évident.

Au contraire si à un vin contenant peu de tannin on en ajoute une dose exagérée on lui donne une saveur âpre qui nuit à sa finesse et on peut aussi lui communiquer une teinte bleue peu agréable.

D'après ce qui précède on voit qu'il est très important de vérifier avant le collage si le vin contient suffisamment de tannin et si après le collage le vin n'a pas été surcollé et ne contient pas un excès dangereux de colle.

Pour effectuer des essais de tannisage et de collage et déterminer la quantité de produits à employer DUJARDIN se sert d'une méthode extrêmement simple. Dans une série de tubes de même diamètre en cristal très transparent et contenant chacun 200 cm^3 du vin à essayer il ajoute des quantités croissantes de tannin ou de colle et examine l'effet produit. Nous reproduisons d'ailleurs ci-dessous l'instruction de DUJARDIN :

Essai qualitatif. — Lorsqu'on veut savoir qualitativement et très vite si un vin trouble doit ce défaut à un excès de colle ou si un vin bleui doit ce défaut à un excès de tannin, on opère de la façon suivante :

On remplit trois tubes jusqu'au trait 200 cm^3 avec le vin à examiner ; le n° 1 reste comme type (fig. 263).

On fait fondre dans très peu d'eau tiède, dans une petite capsule de porcelaine, une petite rondelle de gélatine blanche, on verse le contenu dans le tube 2, on mélange.

On prend une pincée de tannin qu'on fait dissoudre dans un peu de vin ou d'alcool, on verse cette solution dans le tube 3, on mélange.

On peut, si le vin type est trouble, placer sur un tube 4, un entonnoir avec un ou deux filtres en papier, ou de l'amiante, ou de la cellulose tassée et y filtrer ce même vin pour l'obtenir limpide, le vin peut quelquefois ne devoir son trouble qu'à une filtration insuffisante. Que va-t-il se passer ?

Si le vin renferme du tannin, la gélatine ajoutée dans le tube 2 s'y coagulera ; s'il n'en renferme pas, il n'y aura pas de coagulation apparente.

Si le vin renferme de la colle, le tannin en provoquera la coagula-

tion (tube 3) ; s'il n'y a pas de colle, il ne se produit pas de flocons coagulés.

En comparant la limpidité des tubes 1, 2, 3, 4, on en déduira s'il est utile de tanniser le vin avant de le coller (ce qu'on fait le plus généralement), de lui faire subir un tannisage et un collage, ou simplement de le filtrer.

Essai quantitatif. — Dans tous les essais qui vont suivre, il est essentiel que les solutions titrées de tannin et de colle soient préparées avec les produits qui doivent être employés pour tanniser ou coller définitivement les vins. Ces solutions ne se conservent pas, et il faut les préparer seulement au moment de les utiliser.

En ce qui concerne la recherche de la dose de tannin et de colle qu'il faut ajouter à un hectolitre de vin pour en obtenir la clarification et pour déterminer si un vin possède un pouvoir coagulant capable de provoquer

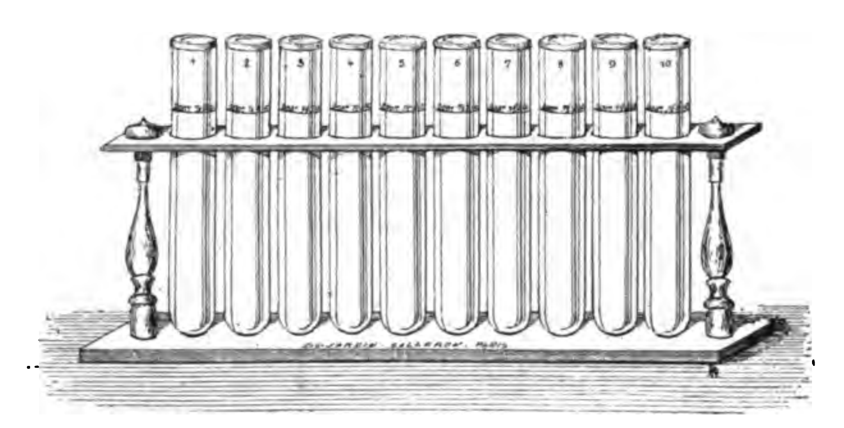


Fig. 263. — Série de tubes pour essais de tannisage et de collage.

l'insolubilisation et la précipitation de la colle employée, on s'appuie sur les remarques suivantes émises par M. Salleron :

1 gr. gélatine blanche est coagulé par 0,73 de tannin pur ;
1 gr. tannin pur est coagulé par 1,36 gélatine blanche.

et :

1 gr. ichtyocolle sèche est coagulé par 0,80 de tannin pur ;
1 gr. tannin pur est coagulé par 1,25 d'ichtyocolle sèche.

Ces chiffres sont reproduits sans critique par beaucoup d'auteurs[1]. Ferd. Jean, dont on connaît la haute compétence pour tout ce qui a rapport au tannin et au tannisage, a trouvé que 1 gr. gélatine est coagulé par 0,828 de tannin pur [2]. La moyenne, 0,8, des deux chiffres ci-dessus peut donc être prise comme base suffisamment exacte, en tenant compte toutefois qu'ils

[1] Chancrin : *Le Vin* ; Viard, Berget, etc.
[2] F. Jean : Note sur la clarification des moûts destinés à fabriquer les vins de Champagne.

sont influencés par les richesses en alcool, en extrait sec, en acidité des vins à traiter, par la température, par la pression barométrique et par la pureté de la colle et du tannin employés. On s'inspirera aussi de ce principe que le vin tannisé et collé peut contenir sans inconvénient un léger excès de tannin, tandis que la moindre trace de colle ne peut qu'être préjudiciable à sa bonne conservation.

1[er] Cas. — Dose de colle et de tannin à ajouter. — Le vin blanc ou rouge est naturel et n'a reçu ni addition de colle ni addition de tannin ; il est par conséquent supposé contenir naturellement du tannin qui peut y rester sans inconvénient.

Remplir chacun des dix tubes numérotés jusqu'au trait 200 cm^3 avec le vin à examiner, remplir la burette divisée avec la solution de colle à 4 gr. par litre et affleurer le niveau au zéro. Faire écouler dans le tube n° 1 jusqu'à la 1[re] division, dans le tube 2 jusqu'à la 2[e], et ainsi de suite jusqu'au 10[e] tube Bien mélanger avec l'agitateur, laisser la précipitation se produire et le dépôt tomber au fond des tubes. Examiner alors par transparence la limpidité de chaque tube. Supposons que le tube 6 soit très clair : sachant que 1 gr. de colle, disons gélatine blanche, est coagulé par 0,8 de tannin, nous en déduisons qu'il faut ajouter au vin, par hectolitre, 6 gr. de gélatine blanche et $6 \times 0{,}8 = 4$ gr. 8 de tannin qui remplacera le tannin naturel enlevé par la colle en la coagulant.

2[e] Cas. — Recherche d'un excès de colle et de la quantité de tannin à ajouter pour la précipiter. — Le vin contient un excès de colle caractérisé par une coagulation dans le tube n° 3 de l'essai *qualitatif* précédent. On rince bien la burette divisée avec de l'eau propre, on la laisse égoutter et on la remplit avec la solution de tannin titrée à 4 gr. par litre. On renouvelle le même essai tel que nous venons de le décrire. On examine alors par transparence la limpidité de chaque tube. Supposons que le tube 5 soit bien clarifié, nous en déduisons qu'il faut ajouter au vin 5 gr. de tannin par hectolitre pour précipiter la colle en excès.

Il convient de noter que l'addition de colle ou de tannin, telle qu'elle est indiquée avec la burette divisée et en opérant dans les tubes sur 200 cm^3 de vin à examiner (1/5 de litre), correspond respectivement à 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 gr. par hectolitre de vin à coller ou à tanniser, en faisant usage de solutions titrées contenant exactement 4 gr. par litre de clarifiant ou de tannin.

Dujardin a employé 10 tubes pour rester dans un nombre décimal, l'opérateur aura toute facilité pour modifier l'essai à son gré, en se basant sur les doses de produits et sur le nombre de tubes qu'il lui semblera bon d'utiliser. »]

21. Dosage du chlore

Méthode officielle allemande.

« On introduit avec une pipette 50 cm³ de vin dans un becherglass, on le rend alcalin au moyen d'une solution de carbonate de soude on recouvre d'un verre de montre et on chauffe le mélange jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'acide carbonique. On transvase alors le contenu du verre dans une capsule de platine, on évapore, on calcine le résidu et on incinère exactement comme il a été indiqué pour le dosage des matières minérales (nº 4). On humecte les cendres avec un peu d'acide azotique, on les épuise par l'eau chaude, on filtre le liquide que l'on reçoit dans un vase à précipité et on ajoute en remuant une solution de nitrate d'argent (1 partie de nitrate dans 20 parties d'eau) jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. On chauffe le mélange quelques instants au bain-marie, on laisse refroidir à l'obscurité, on rassemble le précipité sur un filtre dont le poids de cendre est connu, on lave avec de l'eau chaude jusqu'à disparition de toute réaction acide puis on sèche le précipité et le filtre à 160° C. On brûle le filtre dans un creuset de porcelaine taré muni d'un couvercle. Après refroidissement on humecte le chlorure d'argent avec une goutte d'acide chlorhydrique, on chauffe avec précaution le creuset couvert pour chasser l'acide, puis on élève la température jusqu'à commencement de fusion, on laisse refroidir dans le dessiccateur et on pèse.

« *Calcul.* — Si 50 cm³ de vin ont fourni *a* gr. de chlorure d'argent le vin contient :

$$x = 0{,}4945\ a \text{ gr. de chlore dans 100 cm}^3$$

ou :

$$y = 0{,}816\ a \text{ gr. de chlorure de sodium dans 100 cm}^3. \text{ »}$$

Dans le cas des vins peu riches en chlorures, il est préférable d'employer 100 cm³. Le résidu évaporé avec du carbonate de soude saute facilement pendant l'incinération, et il faut préalablement le chauffer très fortement au bain d'air. A cause de la volatilité des chlorures et surtout du chlorure de calcium, il faut éviter d'incinérer à une température trop élevée ; les cendres doivent être additionnées d'une quantité d'acide azotique suffisante pour que la solution soit nettement acide, et il faut couvrir le vase avec un verre de montre pendant cette opération. Le précipité de chlorure d'argent est en général si faible qu'on ne peut pas le séparer du filtre. La combustion avec le filtre réduit une quantité notable du chlorure d'argent, c'est pourquoi il *faut d'abord chauffer avec quelques gouttes d'acide azotique* et seulement ensuite ajouter l'acide chlorhydrique.

Méthode officielle française (de Denigès).

[« *Vins rouges.* — On chauffe dans une capsule de porcelaine 50 cm³ de vin jusqu'à ébullition qu'on maintient deux ou trois minutes ; cela fait, on enlève le feu et on ajoute 2 cm³ d'acide azotique pur ; on agite. Le liquide

devient d'abord rouge très vif, puis jaunit en laissant déposer des flocons colorés. Si ce résultat n'est pas atteint au bout d'une minute, on chauffe à nouveau et on ajoute encore 1 cm³ d'acide. Dès qu'on l'a obtenu, on ajoute 20 cm³ d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$; on laisse refroidir; on verse dans une fiole jaugée de 200 cm³ et on complète à 200 cm³ cubes avec de l'eau : on mélange le liquide ; on filtre et on rejette les premières portions du filtrat jusqu'à ce que celui-ci soit parfaitement clair. On recueille 100 cm³ de liquide filtré qu'on place dans un ballon de verre; on y ajoute 15 cm³ d'ammoniaque, 10 gouttes de solution d'iodure de potassium à 20 p. 100 qui doivent produire un trouble si la proportion de solution argentique ajoutée au début était insuffisante ; ensuite on verse 10 cm³ de solution de cyanure de potassium d'un titre tel qu'elle corresponde volume à volume dans le dosage ultérieur avec le nitrate d'argent $\frac{N}{10}$ qui rend à nouveau la solution limpide. On verse enfin de la solution de nitrate d'argent $\frac{N}{10}$ placée dans une burette, jusqu'à ce que le liquide devienne louche et comme fluorescent.

« Soit *n* le nombre de cm³ de nitrate d'argent qu'on a dû employer :

$$n \times 0{,}234 = \text{NaCl par litre.}$$

« *Vins blancs.* — On évapore 50 cm³ de vin à moitié, on ajoute alors l'acide azotique puis, très rapidement après, l'azotate d'argent ; on laisse refroidir lentement ; on complète le volume à 200 cm³, et on continue comme ci-dessus. »]

22. Recherche des acides minéraux libres

[*Méthode officielle française.*

« Lorsque la proportion de sulfate de potasse sera élevée par rapport à la teneur en cendres, il y aura lieu de rechercher l'acide sulfurique libre.

« Dans ce but, on effectuera un nouveau dosage d'acide sulfurique sur les cendres du vin : celles-ci seront reprises par l'eau acidulée par HCL. Si le dosage de l'acide sulfurique effectué sur les cendres donne un résultat plus faible que celui effectué sur le vin, on conclura à la présence d'acide sulfurique libre.

« Lorsque la proportion de chlorures calculés en chlorure de sodium sera élevée par rapport à la teneur en cendres, il y aura lieu de rechercher l'acide chlorhydrique libre. Dans ce but, on distillera jusqu'à sec 50 cm³ de vin et on recherchera HCL dans le produit distillé. Si la présence de cet acide s'y révèle nettement par les réactifs usuels, on conclura à la présence d'acide chlorhydrique libre »].

23. Dosage de l'acide phosphorique

Méthode officielle allemande.

« Dans une capsule de platine on ajoute à 50 cm^3 de vin, 0 gr. 5 à 1 gr. d'un mélange d'une partie de salpêtre et de 3 parties de carbonate de soude, puis l'on évapore à consistance sirupeuse. Une fois le résidu calciné et épuisé par de l'acide azotique dilué, on filtre, on lave à nouveau le charbon et finalement on l'incinère avec le filtre. Les cendres sont humectées d'acide azotique et reprises par l'eau chaude; alors on filtre et on joint le liquide au premier filtrat dans un gobelet de verre d'environ 200 cm^3. A cette solution on ajoute un mélange [1] de 25 cm^3 de solution molybdique (150 gr. de molybdate d'ammoniaque dissous dans de l'ammoniaque à 1 o/o de façon à faire un litre) et de 25 cm^3 d'acide azotique de densité 1,2, puis on chauffe au bain-marie à 80°; il se produit un précipité jaune de phosphomolybdate d'ammoniaque. On place le mélange pendant 6 heures dans un endroit chaud, on décante ensuite sur un filtre la liqueur claire, on lave le précipité 4 à 5 fois avec une solution molybdique diluée (obtenue en mélangeant 100 volumes de la solution molybdique indiquée plus haut avec 20 volumes d'acide nitrique de densité 1,2 et 80 volumes d'eau) en laissant toujours le précipité se déposer et en décantant la solution claire sur le filtre. On dissout alors le précipité dans le verre même avec de l'ammoniaque concentrée et on filtre le liquide ainsi obtenu sur le filtre qui servait préalablement à filtrer les liquides que l'on décantait. On lave le vase et le filtre avec de l'ammoniaque et on mélange le filtrat avec précaution avec de l'acide chlorhydrique tant que le précipité qui se forme se redissout. Après refroidissement on ajoute 5 cm^3 d'ammoniaque puis en agitant on verse lentement et goutte à goutte 6 cm^3 de mixture magnésienne (68 gr. de chlorure de magnésium et 165 gr. de chlorhydrate d'ammoniaque dissous dans de l'eau auxquels on ajoute 260 cm^3 d'ammoniaque de densité 0,96 et qu'on étend à un litre), on agite avec une baguette de verre sans toucher les parois du vase. Il se forme alors un précipité cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien qu'on laisse reposer 24 heures après avoir ajouté 40 cm^3 d'ammoniaque. On filtre alors le mélange sur un filtre dont le poids de cendre est connu et on lave le précipité avec de l'ammoniaque étendue (1 partie d'ammoniaque de densité 0,96 et 3 parties d'eau) jusqu'à ce que le liquide qui passe acidulé avec de l'acide azotique ne se trouble plus par addition de nitrate d'argent. On sèche le filtre et le précipité et on incinère le premier dans un creuset de platine taré. Après refroidissement on humecte le pyrophosphate de magnésium contenu dans le creuset avec de l'acide azotique, on évapore ce dernier sur une petite flamme, on calcine fortement le creuset, on laisse refroidir dans le dessiccateur et on pèse.

[1] On verse la solution molybdique dans l'acide azotique, dans le cas inverse il se formerait un précipité d'acide molybdique difficile à redissoudre.

Calcul. — Si 50 cm³ de vin ont donné *a* gr. de pyrophosphate de magnésium le vin contient :

$x = 1{,}2751\ a$ gr. d'anhydride phosphorique (P^2O^5) dans 100 cm³. »

Le dosage de l'acide phosphorique bien exécuté est très exact (erreur d'environ 1 mgr. pour 100 cm³), mais il faut faire attention aux points suivants : Dans le cas de vins pauvres en acide phosphorique il faut employer au moins 100 cm³ et même 200 cm³ de vin. Pendant l'incinération l'action réductrice du charbon peut causer des pertes, c'est pour cela qu'on n'obtient sûrement tout l'acide phosphorique que par la calcination décrite avec le carbonate de soude et le salpêtre. Les cendres obtenues sans l'addition de ces substances peuvent donner des chiffres beaucoup trop faibles. La combustion du résidu évaporé avec du carbonate de soude et du salpêtre, a lieu plus facilement, et sans projection, lorsqu'avant l'incinération on dessèche très fortement au bain d'air. Après l'incinération on fait bouillir la solution des cendres avec l'acide azotique pour être sûr de transformer tout l'acide pyrophosphorique en acide orthophosphorique. Il faut éviter d'obtenir des quantités de liquides trop grandes, surtout pour la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien.

Les prescriptions officielles allemandes ne sont pas tout à fait claires au sujet de la préparation de la solution molybdique dilué servant au lavage. La préparation dont il est question est la suivante : on verse 50 volumes de solution molybdique ammoniacale dans 50 volumes d'acide azotique de densité 1,12 ; la solution ainsi obtenue est additionnée à nouveau de 20 volumes d'acide azotique et de 80 volumes d'eau. — Le phosphate ammoniaco-magnésien sera avantageusement fitré et pesé dans un creuset en platine de Gooch.

La calcination avec le carbonate de soude et le salpêtre est extrêmement difficile dans le cas des vins très sucrés à cause du boursoufflement du charbon ; elle est très longue si l'on veut éviter toute perte. Il sera par suite bon, notamment pour tous les vins doux, de n'effectuer l'incinération qu'après s'être débarrassé du sucre par fermentation en suivant le procédé indiqué au n° 4.

D'après les expériences de l'auteur la méthode au citrate [1], recommandée par la commission statistique du vin, pour la précipitation de l'acide phosphorique, donne dans le cas des vins des résultats presque toujours trop faibles (précipitation incomplète du phosphate ammoniaco-magnésien par suite de l'action dissolvante du citrate [2]).

[*Méthode* Astruc [3]. — On peut éviter la calcination de l'extrait et doser directement l'acide phosphorique dans les vins en opérant par le procédé suivant qui donne les résultats les meilleurs et les plus rapides : 50 cm³ de vin sont réduits de moitié au bain de sable dans un becher de 375 cm³ ;

[1] *Zeitschr. f. anal. Chem.* 32, 653.

[2] Voir à ce sujet : von Szell, *Landwirtschaftliche Versuchsstationen*, 55, 339, 1901).

[3] Deuxième congrès international de sucrerie et des industries de fermentation, Paris.

on les additionne alors (sans les retirer du feu, mais lentement et en agitant le vase circulairement), de 10 cm^3 acide nitrique concentré pur mis d'un seul coup. Cette quantité a été suffisante même pour un jacquez à 40 gr. d'extrait sec par litre. On continue l'évaporation jusqu'à n'avoir plus que 4 à 5 millimètres de liquide faiblement jaune sur le fond du verre, ce qui chasse la majeure partie des oxydes de l'azote et autres gaz. A ce moment la destruction de la matière organique et son oxydation sont suffisantes pour ne gêner en rien la précipitation de tout le phosphore du vin à l'état de phosphomolybdate. — Le liquide ci-dessus, refroidi, est additionné de 10 cm^3 acide nitrique de 1,20 de densité, 5 cm^3 ammoniaque à 22° B., 2 cm^3 citrate d'ammoniaque PETERMANN (1,082 de densité), 50 cm^3 de nitromolybdate fraîchement préparé suivant la formule SONNENSCHEIN, en ayant soin de suivre cet ordre et de bien agiter entre chaque addition. Le tout est abandonné 2 heures sur la plaque du bain-marie bouillant. La précipitation est alors terminée en général ; pour plus de sûreté et si l'on ne dispose pas d'un agitateur mécanique il sera bon d'attendre jusqu'au lendemain pour continuer le dosage.

Il est d'ailleurs aisé d'essayer sur une prise de liquide, si celui-ci ne précipite plus par un excès de nitromolybdate dans un tube à essai plongé cinq minutes dans l'eau bouillante. Cet essai est même nécessaire quand on n'a aucune donnée sur la quantité d'acide phosphorique à doser, ce qui est le cas général pour les vins où cette quantité peut varier de 1 à 10 suivant qu'ils sont ou non phosphatés. Au cas où l'essai est positif il suffit de rajouter 50 cm^3 de nitromolybdate, de laisser 2 heures de plus sur le bain-marie et d'attendre.

Le précipité est enfin lavé 3 à 4 fois avec de l'eau à 1 o/o d'acide nitrique, puis avec de l'eau distillée saturée de phosphomolybdate d'ammonium et contenant 1 o/oo de nitrate de potasse pur (200 cm^3 environ par essai), en laissant autant que possible le précipité dans le verre. Enfin on jette le filtre dans celui-ci, on le noie dans 100 cm^3 d'eau bouillie encore tiède avec laquelle on ramasse le précipité, puis on ajoute 8 à 10 gouttes de solution alcoolique de phtaléine à 5 o/o ; enfin on verse une quantité de liqueur titrée de potasse suffisante pour dissoudre le précipité jaune et roser la phtaléine, et cela en se servant d'une burette graduée. On revient en arrière jusqu'à décoloration totale avec une autre burette garnie d'acide sulfurique dont le titre correspond à celui de la potasse. La différence des deux lectures en centimètres cubes exprime, en milligrammes d'acide phosphorique anhydre, la teneur de 50 cm^3 de vin, si les liqueurs de titrages ont été obtenues en étendant à 1000 un volume de 323 cm^3 95 de liqueur normale correspondante].

24. Recherche de l'acide azotique

Méthode officielle allemande.

« 1. *Dans les vins blancs.* — *a*) On chasse l'alcool de 10 cm³ de vin, on décolore avec du noir animal et on filtre. On laisse couler quelques gouttes du filtrat dans une capsule de porcelaine dans laquelle se trouvent quelques grains de diphénylamine arrosés d'acide sulfurique concentré, en s'arrangeant de façon à ce que les deux liquides soient placés à côté l'un de l'autre. Si à la surface de contact il se forme une coloration bleue intense le vin contient de l'acide nitrique.

« *b*) Pour rechercher de très petites quantités d'acide nitrique qui ne seraient pas mises en évidence par l'essai précédent on évapore 100 cm³ de vin contenus dans une capsule de porcelaine placée au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse et après refroidissement on ajoute de l'alcool absolu tant qu'il se produit encore un précipité. On filtre, on évapore le liquide filtré jusqu'à ce que l'alcool soit complètement parti, on mélange au résidu de l'eau et du noir animal, on évapore le mélange à environ 10 cm³, on filtre et on examine le liquide filtré comme il a été indiqué à l'alinéa 24, 1 a.

« 2. *Dans les vins rouges.* — A 100 cm³ de vin on ajoute 6 cm³ d'acétate de plomb et on filtre. Au liquide filtré on ajoute 4 cm³ d'une solution concentrée de sulfate de magnésie et un peu de noir animal. On filtre au bout de quelques instants et on examine le liquide obtenu comme il est indiqué à l'alinéa 24, 1 a. S'il ne se produit pas de coloration bleue, on traite le liquide filtré comme il est indiqué à l'alinéa 24, 1 b.

« *Remarque.* — Il est essentiel de rechercher préalablement l'acide azotique dans tous les réactifs, même dans l'eau et le noir animal ; il ne faudra pas se servir de substances qui contiendraient de l'acide nitrique ».

En pratique, la recherche de l'acide nitrique a, pour but de déterminer si l'on a employé une eau contenant de l'acide nitrique. La recherche de très petites quantités d'acide azotique n'a donc aucune importance car elles peuvent avoir été introduites dans le vin par les récipients utilisés dans les caves, ceux-ci retenant toujours une petite quantité d'eau. Etant donnée la grande sensibilité de la réaction il y aura intérêt à employer une méthode qui n'indiquera que des quantités relativement grandes d'acide azotique. D'après les expériences de l'auteur on peut recommander le procédé suivant qui ne nécessite aucune préparation préalable du vin : On introduit dans un tube à essai environ 10 cm³ d'une solution de 0 gr. 1 de diphénylamine dans 100 cm³ d'acide sulfurique pur (ne pas employer les solutions très concentrées souvent recommandées) et on verse dessus environ 5 cm³ de vin en le laissant couler très lentement pour qu'il ne se mélange pas avec l'acide sulfurique (il peut être nécessaire de refroidir énergiquement le tube). Si le vin contient une quantité un peu considéra-

ble d'acide nitrique il se produira aussitôt[1] une coloration bleue à la surface de contact des deux liquides. On la reconnaîtra facilement, même si le vin se colore en brun, en plaçant le tube devant une feuille de papier blanc. Ce mode opératoire est également bon pour le vin préparé suivant la méthode officielle car, dans ces conditions, la réaction se produit beaucoup plus sûrement que dans la capsule de porcelaine.

L'examen préalable des réactifs, filtres, vases, etc., devra être effectué avec le plus grand soin. Le noir animal surtout, même lorsqu'il a été lavé pour éliminer toute trace d'acide azotique, peut donner de nouveau la réaction de cet acide au bout de quelque temps.

25 et 26. Recherche du baryum et du strontium

Méthode officielle allemande.

« On évapore 100 cm³ de vin et on incinère le résidu comme il a été indiqué au nº 4. On reprend les cendres par l'acide chlorhydrique dilué, on filtre et on évapore à sec le liquide filtré. Le mélange salin sec est examiné au spectroscope pour rechercher le baryum et le strontium. Si cet examen a indiqué la présence de ces éléments, on en effectuera le dosage quantitatif. »

On peut trouver des sels de baryum et strontium dans les vins qui ont été débarrassés de leur acide sulfurique au moyen de ces corps. Il n'existe pas, jusqu'à présent, de recherches suffisantes pour savoir si le vin naturel, sans aucune addition peut contenir des traces de ces corps. Un dosage quantitatif seul peut avoir de l'importance dans ce cas.

27. Dosage du cuivre

Méthode officielle allemande.

« On dose le cuivre électrolytiquement dans 1/2 litre ou 1 litre de vin. Le métal déposé sur l'électrode de platine sera pesé, puis dissout dans l'acide azotique et on mettra le cuivre en évidence par une méthode usuelle. »

Dans la recherche du cuivre dans le vin, il s'agit, en général, de doser quelques milligrammes par litre : L'auteur préfère dans ce but l'analyse de la solution des cendres à l'analyse directe du vin. Le traitement Kjeldahl (sans addition de métal) est excellent pour éliminer les substances organiques. Le meilleur dosage du cuivre déposé a lieu par la méthode colorimétrique (Avec de l'ammoniaque, ou mieux encore, par la réaction au gaïac[2] dans le cas de très petites quantités].

[1] Cette coloration apparaîtra plus lentement si, en remuant, le vin a été mélangé à l'acide.

[2] Schær, *Ber. d. deutsch. Chem. Ges* 3, 21. Nessler et Barth, *Zeitschr f. anal. Chem.* 22, 37.

28. Dosage de différents acides

Les nombreuses méthodes proposées pour le dosage des différents acides organiques contenus dans le vin, comme l'acide succinique et l'acide malique, ont été peu vérifiées et elles sont trop peu sûres pour que l'on puisse les considérer comme des méthodes analytiques exactes. Par contre, le dosage de l'acide lactique a été très perfectionné dans ces derniers temps depuis que l'on a reconnu cet acide comme un constituant régulier de presque tous les vins et que son dosage a une grande importance pour leur estimation. Il en est de même pour la recherche de l'acide citrique, qui n'existe pas dans les vins naturels, mais qui est employé pour falsifier le vin.

28 *a*. Dosage de l'acide lactique.

1. *Méthode* Kunz[1]. — On rend alcalins 200 cm³ de vin en ajoutant de l'hydrate de baryte, on évapore aux 2/3, on ramène de nouveau à 200 cm³ et on filtre. On précipite l'excès de baryum, contenu dans 150 cm³ du liquide filtré au moyen d'un courant d'acide carbonique et on évapore le liquide jusqu'à consistance sirupeuse. Après refroidissement, on ajoute un excès d'acide sulfurique dilué, on introduit le tout dans l'extracteur de Schacherl[2] (fig. 264) et on effectue une extraction continue à l'éther pendant 18 heures. La solution éthérée des acides est alors mélangée avec de l'eau, l'éther est évaporé et on chasse les acides volatils contenus dans le résidu en y faisant passer un courant de vapeur d'eau. D'après Kunz, cette élimination doit être effectuée dans son appareil spécial, qui diffère un peu de celui décrit ici sous le n° 7 à propos du dosage des acides volatils ; l'élimination est complète lorsqu'il a passé 600 à 800 cm³ de liquide. Lorsque cette opération est terminée, on transvase le résidu de la distillation dans une capsule de porcelaine et on ajoute un petit excès d'hydrate de baryte en poudre. Dans le cas où la réaction alcaline persiste après 15 minutes de chauffage au bain-marie, on fait passer un courant d'acide carbonique et on concentre à 10 cm³. On transvase ensuite le résidu et le précipité dans une fiole jaugée de 150 cm³ en rinçant avec 40 cm³ d'eau, puis on ajoute en agitant doucement de l'alcool à 95° jusqu'au trait de jauge. On agite énergiquement, on filtre, on concentre 100 cm³ pour éliminer l'alcool et dans le résidu on précipite le baryum à l'ébullition avec du sulfate de soude, après avoir acidulé par l'acide chlorhydrique.

[1] *Zeitschr. f. Untersuchung der Nahrungsmittel usw.* 4. 673 (1901).

[2] On peut construire soi-même un appareil plus économique, ne comportant pas de rodages. On se sert d'un ballon à fond rond de 150 cm³, ayant un col long de 13 cm et large de 2 cm 5. Au tiers inférieur du col, on adapte un tube de verre coudé de 8 mm. de diam. intérieur, la branche horizontale aura 4 cm de long et la branche descendante verticale 20 cm.

D'après la quantité de sulfate de baryum trouvée, on peut calculer la proportion d'acide lactique car dans le liquide préparé comme il vient d'être dit, il n'existait que du lactate de baryte. La quantité trouvée correspond à la quantité d'acide lactique contenue dans 100 cm³ de vin.

Le procédé repose sur le fait que l'éther s'empare de l'acide lactique contenu dans une solution aqueuse et que l'acide lactique n'est pas entraîné par la vapeur d'eau, et aussi sur la solubilité du lactate de baryum dans l'alcool tandis que les sels de baryum des autres acides organiques du vin sont insolubles dans ce liquide. Le traitement préalable à la baryte a pour but l'élimination de certaines substances organiques qui causeraient la formation d'une émulsion pendant l'extraction. D'après Kullenberg[1], ce traitement n'est pas indispensable ; le vin concentré peut être soumis directement à l'extraction, il suffit de lui ajouter une quantité d'acide sulfurique suffisante pour mettre l'acide lactique en liberté, même dans le cas des vins riches en cendres. Au bout de 18 heures et même plus, l'extraction n'est pas complète (perte après 18 heures : environ 5 à 6 o/o de la teneur totale en acide lactique). Mais dans le procédé Kunz, l'extraction est indispensable, car, en présence de tartre, une partie de l'acide lactique passe à l'état de lactate de potassium dans la solution alcoolique qui est utilisée finalement pour le dosage du baryum, cette partie de l'acide lactique est ainsi soustraite au dosage. Les suppositions de Kunz au sujet de la volatilité de l'acide lactique (voir page 625), ne sont pas tout à fait exactes d'après les recherches effectuées de différents côtés. Surtout en distillant 600 à 800 cm³, ce qui, du reste n'est pas nécessaire, la perte d'acide lactique peut être très notable ; elle dépendra d'ailleurs beaucoup de la façon dont sera conduite la distillation et de la quantité d'acide lactique en présence, surtout que, dans la méthode Kunz, les acides sont soumis à la distillation en solution concentrée.

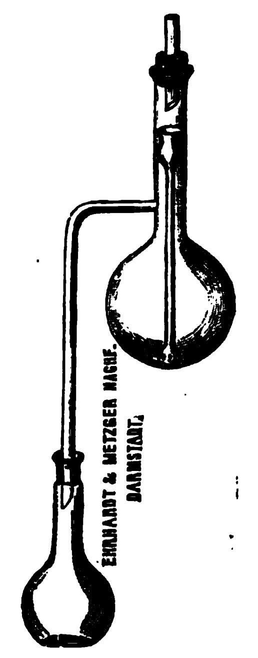


Fig. 264. — Extracteur de Schacherl.

La méthode Kunz sous sa forme primitive est complètement inutilisable dans le cas des vins sucrés (formation d'acide lactique en chauffant le sucre avec de l'hydrate de baryte). Cette difficulté disparaît si l'on soumet directement le vin à l'extraction après l'avoir au besoin additionné d'acide sulfurique.

2. *Méthode de* Mœslinger[2]. — On chasse les acides volatils contenus

[1] D'après les recherches non encore publiées du Dr Kullenberg de la station agronomique de Colmar. Les développements sur le dosage de l'acide lactique sont également basés, en général, sur ce travail.

[2] *Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs-u. Genussmittel* 4, 1123 (1901).

dans 100 cm³ de vin, en employant le procédé décrit page 624, et on neutralise, dans une capsule de porcelaine, le liquide restant au moyen d'eau de baryte en se servant de tournesol comme indicateur. On ajoute ensuite 5 à 10 cm³ d'une solution de chlorure de baryum à 10 o/o, on évapore à 25 cm³ et on ramène, s'il y a lieu, la neutralité grâce à quelques gouttes d'eau de baryte. On ajoute alors, avec soin et en remuant constamment, de petites quantités d'alcool à 95° très pur jusqu'à ce que le liquide ait un volume de 70 à 80 cm³. On transvase le contenu de la capsule dans un ballon de 100 cm³ en rinçant celle-là avec de l'alcool, puis on remplit le ballon avec de l'alcool et on filtre sur un filtre à plis non mouillé couvert d'un verre de montre A 80 cm³ de liquide filtré, on ajoute un peu d'eau et on évapore dans une capsule de platine, on calcine avec soin le résidu, sans toutefois pousser la calcination jusqu'à ce que les cendres deviennent blanches, et on détermine leur alcalinité avec de l'acide chlorydrique 1/2 normal; pour cela on opère comme il a été décrit au n° 14 *c* et on exprime l'alcalinité en centimètres cubes de lessive alcaline normale. Une alcalinité de 1 cm³ correspond à 0 gr. 090 d'acide lactique. Cette méthode utilise également la solubilité dans l'alcool du lactate de baryum pour la séparation de l'acide lactique, mais Mœslinger dose plus simplement le baryum en déterminant l'alcalinité des cendres. L'addition d'un grand excès de chlorure de baryum a pour but de transformer tout l'acide lactique en lactate de baryum, même en présence des bases contenues dans le vin et surtout des sels de potassium. Mœslinger a encore indiqué une seconde méthode pour éliminer les constituants des cendres :

La solution des acides fixes est évaporée dans la capsule avec 0 gr. 2 à 0 gr. 4 d'acide tartrique, on transvase avec peu d'eau dans une éprouvette graduée de 50 cm³, on étend avec de l'eau à 5 cm³, on ajoute peu à peu en agitant 25 cm³ d'alcool et finalement, on ajoute deux fois 10 cm³ d'éther pour faire en tout 50 cm³. Après clarification, on transvase toute la solution dans une capsule de porcelaine, on évapore et on traite le résidu comme il a été indiqué précédemment.

Les causes d'erreur que comporte cette méthode, sont la volatilité de l'acide lactique avec la vapeur d'eau et le fait que les quantités d'anhydride lactique, formées à chaud, ne sont pas sûrement transformées en lactate de baryum. D'autre part, la méthode Mœslinger évite le chauffage avec un excès d'alcali et, par suite, la formation facile d'acide lactique, surtout dans le cas des vins sucrés. Cependant, d'après les recherches de Kullenberg, il semble possible de transformer l'anhydride lactique en acide hydraté par une ébullition de 5 minutes avec un léger excès de baryte, sans avoir à craindre, dans ces conditions, la formation d'acide lactique ne préexistant pas dans le vin. Avant de continuer l'analyse, il faudra titrer avec de l'acide chlohydrique cet excès de baryte. L'élimination préalable des sels de potasse par le procédé acide ne semble pas nécessaire.

En vérifiant la méthode de Mœslinger, dans le cas de mélanges artificiels d'acides à teneur croissante en acide lactique et dans le cas d'expé-

riences à blanc, nous avons trouvé des résultats ne différant pas de la réalité de plus de 0 gr. 02 pour 100 cm³. En analysant également des vins avant et après addition d'acide lactique, nous avons trouvé, pour la différence entre les déterminations, des erreurs de la même grandeur Des expériences comparatives effectuées, suivant la méthode KUNZ et la méthode MŒSLINGER, avec des vins à teneur très variable en acide lactique (0 gr. 1 à 0 gr. 7 dans 100 cm³) ont été très concordantes, de sorte que les deux procédés peuvent être employés. Les deux méthodes et surtout celle de MŒSLINGER deviennent d'autant moins sûres que la teneur en acide lactique est plus faible. Lorsque les résultats sont inférieurs à 0 gr. 06 dans 100 cm³ de vin, ils deviennent douteux. Le procédé de MŒSLINGER est préférable au procédé KUNZ à cause de sa plus grande simplicité.

28 *b*. Recherche de l'acide citrique.

On évapore au bain-marie 50 cm³ de vin jusqu'à consistance sirupeuse. Le résidu, agité continuellement, est additionné d'alcool à 95° que l'on verse d'abord goutte à goutte puis en mince filet, jusqu'à ce qu'une nouvelle addition ne produise plus de trouble, on obtiendra ce résultat avec 70 à 80 cm³ d'alcool. Le liquide obtenu sera filtré et on chassera l'alcool par évaporation, le résidu sera repris avec un peu d'eau, transvasé dans une éprouvette graduée et amené à 10 cm³ par addition d'eau. A 5 cm³ de la solution ainsi obtenue, on ajoutera 0 cm³ 5 d'acide acétique cristallisable, puis, goutte à goutte, une solution saturée d'acétate de plomb. En présence d'acide citrique, il se forme une précipitation un trouble ou plus ou moins abondant, qui possède la propriété caractéristique de se dissoudre à chaud et de réapparaître par refroidissement. En l'absence d'acide citrique, il doit au plus se produire un trouble faible, ne diminuant pas à chaud. Avant la précipitation par l'alcool, il faut amener l'acide tartrique libre à l'état de tartre par une addition de lessive alcaline normale.

La supposition de MŒSLINGER, d'après laquelle les vins exempts d'acide citrique ne donnent pas la réaction précédemment décrite, a été reconnue depuis longtemps inexacte dans les laboratoires où on a l'occasion d'essayer les moûts et les vins naturels à ce point de vue [2]. Tous les vins et tous les moûts qui contiennent beaucoup d'acide malique, donnent la réaction de l'acide citrique. La méthode ne peut, par suite, être employée, que lorsque la proportion d'acides non volatils ne dépasse pas 0 gr. 28 dans 100 cm³. Pour cette raison, KRUG [3] recommande la modification suivante :

La solution de 10 cm³, obtenue finalement dans le procédé MŒSLINGER,

[1] *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.ungs-u. Genussm.* 2, 105, 1899.
[2] J. SCHINDLER, *Zeitschr. landw. Versuchswesen Œsterreich* 5, 1053 à 1062, 1902 ; O. KRUG, *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.-u. Genussm.* 11, 155, 1906 ; A. DEVARDA, *Zeitschr. landw. Versuchswesen Œsterreich* 7, 6, 1904.
[3] *l. c.*

sera additionnée d'eau, en quantité d'autant plus grande que la teneur du vin en acides volatils dépassera o gr. 28 dans 100 cm^3. Si, avec cette dilution, on obtient une réaction, il faudra essayer le vin suivant la méthode de DENIGÈS. SCHINLDER [2] a également décrit une modification de la méthode de MŒSLINGER.

Méthode officielle française de DENIGÈS.

« On additionne 10 cm^3 de vin de 1 gr. environ de bioxyde de plomb, on ajoute 2 cm^3 d'une solution de sulfate de mercure[1], on agite de nouveau et on filtre. On place dans un tube à essai 5 à 6 cm^3 de liqueur filtrée, on porte à l'ébullition, et on ajoute une goutte de permanganate de potasse à 1 p. 100 ; après décoloration, on ajoute une autre goutte de caméléon, et ainsi de suite jusqu'à 10 gouttes.

« Les vins normaux donnent ainsi un louche très faible.

« A la dose de 10 centigrammes par litre, le trouble est nettement accusé ; il est accompagné d'un précipité floconneux à partir de 40 centigrammes par litre.

« Quand on constate la présence de l'acide citrique, on fait des essais comparatifs avec des solutions à titre connu d'acide citrique, pour obtenir une évaluation de cet acide. »

29. Recherche et dosage de différentes substances minérales

La grande importance du dosage exact des différents constituants minéraux du vin n'a été reconnue que dans ces derniers temps. Lorsqu'on s'efforce de mettre les vins fraudés à l'abri des recherches analytiques, on ne tient généralement pas compte des différentes substances minérales, à cause de la difficulté de leur dosage, de sorte que l'on pourra reconnaître indirectement certaines additions par les variations que présenteront les matières minérales. En outre, l'emploi fréquent de produits chimiques dans la préparation du vin rendra également nécessaire un examen approfondi de la composition des cendres. L'objection faite devant les tribunaux par certains chimistes, qu'il est impossible de doser exactement les constituants minéraux des vins et surtout le sodium, montre combien ces chimistes sont peu au courant de tous les dosages analytiques. En effet, les dosages des substances minérales appartiennent aux déterminations les plus sûres de toute l'analyse des vins, lorsqu'ils sont effectués, en tenant compte des conditions particulières à ces liquides. Il paraît donc tout indiqué d'exposer en détail les points les plus importants se rapportant à ce genre de dosages.

[1] Pour obtenir cette solution, prendre :

Oxyde de mercure.	5 gr.
SO^4H^2 concentré	20 cm^3
Eau	100 —

La première condition d'un dosage exact est l'emploi de quantités suffisamment grandes de vin, car, dans certains cas, 100 cm^3 de ce liquide ne contiennent que quelques milligrammes de la substance à doser. La quantité généralement préconisée jusqu'ici, soit 50 cm^3, est complètement insuffisante pour certains dosages, notamment pour ceux de la chaux et de la magnésie. On n'emploiera jamais moins de 100 cm^3 pour les substances qui n'existent qu'en petite quantité dans le vin (soude, chaux, magnésie, chlore); il vaudra mieux se servir de 200 cm^3 et même plus dans certains cas. L'incinération du résidu laissé par d'aussi grandes quantités de vin sera facilité, si on se rappelle que la combustion complète du charbon n'est pas généralement nécessaire; si toute la substance organique est détruite et la majeure partie du charbon formé brûlé on peut traiter directement le résidu charbonneux par l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique (la solution n'est plus jaune !). Dans le cas des vins doux, l'incinération nécessitera une fermentation préalable, suivant les indications données page 615. Dans beaucoup de cas, par exemple, pour la recherche des métaux (zinc, cuivre), il est bon de décomposer les matières organiques par l'acide sulfurique comme dans le procédé Kjeldahl en ajoutant, s'il y a lieu, de l'acide azotique concentré (par exemple pour la recherche de l'arsenic). Il faudra éviter une calcination trop forte des cendres, aussi bien pour les préparer que, par la suite, lorsqu'il s'agira de doser des matières facilement volatiles (volatilisation des chlorures alcalins). On tiendra compte aussi de la solubilité de certains éléments du verre et de la porcelaine en n'employant que des verres résistants (becherglas en verre d'Iéna) et en remplaçant, autant que possible, les capsules de porcelaine par des capsules de platine. On se servira également de filtres sans cendres.

29 *a*. Dosage des alcalis.

On évaporera, dans une capsule de platine, 100 cm^3 de vin (200 cm^3 pour le dosage exact de petites quantités de soude), on desséchera et on calcinera complètement le résidu sur une petite flamme. Le charbon sera épuisé à l'eau chaude et la solution filtrée dans un becherglas. Le filtre et le charbon seront placés dans une capsule de platine, séchés et incinérés sur une petite flamme. On dissoudra le résidu dans quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique chaud, sans se préoccuper des petites particules de charbon qu'il peut encore contenir, et cette solution sera ajoutée à la solution principale contenue dans le becherglas. On portera alors le liquide ainsi obtenu à l'ébullition, et on lui ajoutera quelques gouttes de solution de chlorure de baryum pour éliminer l'acide sulfurique (pour les vins riches en acide sulfurique, il faudra naturellement plus de chlorure de baryum), puis quelques gouttes de perchlorure de fer pour fixer l'acide phosphorique (1 : 20; et plus dans le cas où le vin est riche en acide phosphorique où si l'on en emploie une plus grande quantité); enfin pour éli-

miner l'acide chlorhydrique, on évapore le tout jusqu'à siccité. On reprend le résidu avec de l'eau chaude et on lui ajoute un lait de chaux, préparé avec de la chaux vive pure, jusqu'à réaction alcaline. Afin que tout l'acide phosphorique soit combiné au fer, il faut que le résidu de sels de fer basiques ait une coloration brun-rouge, s'il est nécessaire, on rajoutera un excès de perchlorure de fer, puis du lait de chaux. On peut ensuite, soit jeter le résidu sur un filtre et bien le laver à l'eau chaude, soit le transvaser dans une fiole de 100 cm^3, remplir avec de l'eau jusqu'au trait, filtrer, et traiter une quantité mesurée du liquide ainsi obtenu (cette seconde manière d'opérer n'influe pas beaucoup sur l'exactitude du résultat).

Afin de séparer les alcalino-terreux, on porte le liquide filtré à l'ébullition, on ajoute un peu d'ammoniaque, une quantité suffisante de carbonate d'ammoniaque, et on maintient quelques temps une vive ébullition en remuant (décomposition des bicarbonates). Après quelques instants de repos à une température voisine de l'ébullition, on filtrera à chaud et on lavera le précipité avec de l'eau chaude, faiblement ammoniacale. Le liquide filtré sera ensuite évaporé dans une capsule de platine, séché complètement à l'étuve et, finalement, calciné doucement pour chasser les sels ammonicaux jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs ammoniacales. Il faut éviter une trop forte calcination, il suffit de commencer à fondre les sels.

Pour éliminer la magnésie, on dissoudra le résidu dans de l'eau chaude, on filtrera et on lavera le filtre. Le liquide obtenu sera évaporé dans une capsule de platine, après addition d'une petite quantité d'acide oxalique pur exempt d'alcali, on séchera complètement et on calcinera doucement. Le résidu sera repris par l'eau, filtré, le filtre sera lavé et la solution évaporée encore une fois avec de l'acide oxalique, puis le résidu séché et calciné. Après cette seconde opération, il ne reste, en général, qu'une quantité extrêmement petite de substances insolubles, de sorte, qu'une troisième opération est inutile. S'il en était autrement, il faudrait recommencer la calcination à l'acide oxalique jusqu'à ce que la solution des chlorures ne renferme plus que quelques flocons insignifiants de matières insolubles. La solution filtrée des chlorures sera introduite dans une capsule de platine tarée, évaporée et on calcinera très doucement le résidu ; finalement, on pèsera le résidu de chlorures en se rappelant que ceux-ci sont hygroscopiques (on pourra effectuer une seconde calcination et une deuxième pesée pour corriger le nombre de milligrammes trouvé).

On dissoudra ensuite les chlorures dans une petite quantité d'eau, on ajoutera un grand excès de chlorure de platine et on évaporera, à douce température, jusqu'à consistance sirupeuse. On arrosera le résidu avec de l'alcool à 95°, on broiera légèrement les cristaux à plusieurs reprises avec la baguette de verre, et on filtrera après un repos de quelques instants. Le liquide doit être nettement coloré en jaune et il faut veiller à ce que la solution acide des chlorures ne puisse attirer de l'ammoniaque. Le résidu sera filtré dans un creuset de Gooch taré garni d'amiante, lavé avec de

l'alcool à 95° et finalement séché à 110°. Pour contrôler sa pureté, on dissoudra le précipité dans de l'eau bouillante après l'avoir pesé, le creuset sera séché à nouveau et pesé. Du poids de chloroplatinate de potassium, on déduit le poids de chlorure de potassium et la potasse. On obtient le poids de chlorure de sodium en retranchant le chlorure de potassium du poids total de chlorure et on en déduit la soude. Tous les résultats devront être rapportés à 100 cm^3 de vin.

29 *b*. Dosage de la chaux et de la magnésie.

La solution chlorydrique, obtenue comme il a été dit précédemment en traitant 100 cm^3 ou mieux 200 cm^3 de vin, sera concentrée à environ 30 cm^3, on ajoutera un excès d'ammoniaque, puis de l'acide acétique goutte à goutte jusqu'à ce que la majeure partie du précipité formé se soit redissoute (à quelques flocons près), en évitant de mettre un grand excès d'acide acétique. On filtre, lave et chauffe le liquide filtré à l'ébullition, on ajoute une solution diluée d'oxalate d'ammoniaque (2 cm^3 de solution 1 : 20) ; on laisse reposer 6 heures à chaud, on filtre chaud sur un double filtre sans cendre et on lave à l'eau bouillante. Le précipité sera brûlé, avec le filtre puis calciné fortement jusqu'à poids constant (autant que possible au chalumeau), et pesé à l'état d'oxyde de calcium. On en vérifiera la pureté en l'humectant de quelques gouttes d'acide sulfurique évaporant l'acide, et pesant le sulfate de calcium.

Si les poids de chaux et de sulfate de calcium ne correspondent pas, il faut rechercher l'acide phosphorique dans le précipité. Ce dernier peut, dans certains cas, se précipiter avec l'oxalate de chaux surtout en présence de beaucoup d'acide phosphorique, par exemple dans les vins doux, les vins de levure, etc. En effet, en solution faiblement acide et à l'ébullition, le phosphate de calcium peut se séparer avec l'oxalate de chaux[1]. Dans ce cas, il faudra séparer l'acide phosphorique à l'état de phosphate borique de fer par addition de perchlorure de fer; la précipitation de la chaux aura lieu ensuite sur le liquide concentré à nouveau. Les eaux de lavage provenant de la filtration et du lavage de l'oxalate de chaux seront concentrées à 25 cm^3, après refroidissement, on ajoutera de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline, on laissera encore refroidir et on ajoutera goutte à goutte, en agitant, 2 cm^3 d'une solution de phosphate de soude à 10 o/o. En général, même avant l'addition de phosphate de soude, il se produit, à la première addition d'ammoniaque, une séparation de phosphate ammoniaco-magnésien (formé par l'acide phosphorique contenu dans le vin). On ajoute encore 30 cm^3 d'ammoniaque, on couvre et on laisse reposer 24 heures. Le précipité sera ensuite traité comme il a été décrit à propos du dosage de l'acide phosphorique.

[1] Voir Classen, *Ausgewæhlte Methoden der quantitativen Analyse* 2, 564 et 677.

29 *c*. Recherche et dosage de l'acide borique.

On dissout les cendres provenant de 50 cm^3 de vin, traités suivant les indications du n° 4, dans 1 à 2 cm^3 d'acide chlorhydrique de densité 1,12 suivant leur abondance (sans aucune addition d'eau). On immerge dans la solution un papier de curcuma sensible et on le sèche sur un verre de montre chauffé à la vapeur. En présence d'acide borique, le papier de curcuma prend une coloration brun-rouge. La coloration est la plus nette au moment où le papier devient complètement sec. Traitée par le carbonate de soude, la coloration brun-rouge passe au noir-bleu, cette réaction est surtout caractéristique de l'acide borique. On traitera également de même un papier trempé seulement dans l'acide chlorhydrique, afin de constater la variation de coloration due à l'acide chlorhydrique seul. On évitera aussi d'employer de trop petites quantités d'acide chlorhydrique, car la réaction de l'acide borique est plus sensible et la coloration du papier plus constante en présence de beaucoup d'acide chlorhydrique, surtout s'il existe une grande quantité de sels [1].

On a démontré la présence de l'acide borique dans les cendres de presque tous les vins, on ne pourra donc conclure à une addition de cette matière que dans le cas d'une réaction très intense. On pourra cependant se renseigner, dans certaines limites, en essayant successivement des solutions de plus en plus diluées. En général, on ne peut plus déceler la présence de l'acide borique dans les cendres du vin lorsque l'on dilue à 20 à 25 fois son volume la solution chlorhydrique concentrée, préparée comme il vient d'être dit. Un vin qui, dans ces conditions, donnerait quand même la réaction de l'acide borique, pourrait être considéré comme suspect. Le dosage quantitatif de l'acide borique peut être effectué par le procédé décrit dans le tome II, fascicule I, page 192 de cet ouvrage.

[*Méthode officielle française*. Voir tome II, fasc. II, page 480.]

29 *d*. Recherche du fluor.

La recherche du fluor a une grande importance dans l'analyse des vins depuis qu'un décret du chancelier de l'empire du 2 juillet 1901, a, en exécution du § 7 de la loi du 24 mai 1901, interdit l'emploi des fluorures solubles dans la fabrication du vin et des boissons analogues, et parce que, d'un autre côté les fluorures sont prohibés comme antiseptiques dans la préparation du vin sous toutes leurs formes possibles (par exemple à l'état de Naflol = Na-Fl-ol), et même dans les mélanges servant au collage des

[1] Ripper, *Weinbau* et *Weinhandel* 6, 331 ; Kulisch, *Zeitschr. f. Angew. Chem.* 1894, page 147.

vins et provenant principalement de France. On a souvent constaté la présence de fluorures dans les moûts de raisin provenant d'Espagne (pour empêcher la fermentation et les pertes de poids qui en résultent ; pour éviter les maladies causées par un transport défectueux [1]).

Comme dans tous ces cas, il s'agit de la recherche de quantités de fluor très faibles, il faudra surtout prendre garde à la présence possible du fluor dans les réactifs. Nous avons plusieurs fois trouvé du fluor dans le chlorure de calcium « chimiquement pur » et dans le carbonate de chaux précipité dont nous nous servions nous-mêmes pour la préparation du chlorure de calcium. Par suite, toutes les méthodes reposant sur la précipitation du fluor par le chlorure de calcium ne seront pas sûres et il est très étonnant de constater qu'en décrivant ces méthodes on n'insiste pas davantage sur la présence si fréquente de fluor dans le chlorure de calcium. Les quantités de fluor, que l'on a ainsi mises en évidence, sont suffisantes pour faire conclure à la présence de ce corps dans des vins qui n'en contiennent réellement pas.

On élimine cette cause d'erreur, sans un trop grand surcroît de travail, au moyen du procédé suivant, expérimenté à la station agronomique de Colmar : On évapore 300 cm^3 de vin ou mieux 500 cm^3 dans une capsule de platine et on incinère le résidu, on neutralise exactement les cendres avec de l'acide sulfurique étendu et on évapore de nouveau. Cette neutralisation préalable évite un dégagement tumultueux d'acide carbonique qui se produirait sans cela pendant le traitement ultérieur à l'acide sulfurique. On introduit les cendres dans un creuset de platine en se servant d'une spatule en platine, et on essuie ce qui reste de résidu avec un fragment de papier à filtrer humide et exempt de fluor que l'on joint au résidu principal dans le creuset. On calcine légèrement le résidu, on brûle le papier à filtre, on arrose le résidu calciné avec de l'acide sulfurique concentré et pur, et on couvre aussitôt le creuset avec un petit ballon dont la surface convexe, exposée aux vapeurs, a été recouverte d'une couche de cire sur laquelle on a tracé quelques signes mettant le verre bien à nu. Le ballon est muni d'un bouchon percé de deux trous et portant deux tubes de verre au moyen desquels on fait passer un lent courant d'eau froide. Le creuset sera chauffé très doucement sur une plaque d'amiante, puis on élèvera graduellement la température jusqu'à ce que des vapeurs d'acide sulfurique commencent à se dégager. La durée totale du chauffage pourra être d'une heure. En présence de fluor, les caractères tracés sur la cire seront gravés sur le verre ; l'essai ne sera considéré comme probant que s'ils se détachent sur la surface du ballon bien nettoyé. La production de figures de corrosion, visibles seulement en soufflant doucement l'haleine, ne peut être considérée comme une preuve certaine de la présence de fluor. Si par cette méthode, on obtient une réaction nette, on pourra con-

[1] Voir Kulisch, *Die Einfuhr auslændischer Traubenmaischen nach Elsass-Lothringen, Landwirtschaftl. Zeitschr. f. Elsass-Lothringen* 1904, page 177 ; et C. Windisch, *Zeitschr. f. Untersuchung der Nahrungs-u Genussmittel* 4, 961 (1901).

clure à la présence du fluor. A la station de Colmar, on a effectué pendant de nombreuses années des recherches de fluor sur des vins auxquels on n'en avait sûrement pas ajouté ; dans ces conditions, on n'a jamais trouvé de fluor soit par la méthode qui vient d'être décrite, soit en utilisant la précipitation du fluor par le chlorure de calcium, et en employant dans ce dernier cas des réactifs exempts de fluor. L'auteur estime qu'une opinion contraire ne peut provenir que d'erreurs causées par l'emploi de réactifs impurs. On a toujours pu mettre en évidence une addition même très faible de produits fluorés, et, par exemple, on reconnaît encore très nettement o gr. 33 de fluorure d'ammonium neutre par hectolitre de vin en se servant de 300 cm³ de liquide pour effectuer l'essai. Lorsqu'on se trouve en présence de réactions très faibles, il est bon de faire des essais comparatifs avec des quantités connues. Il faut encore se rappeler que le fluor peut se déposer en partie, si le vin est soumis à un repos prolongé ; la réaction peut également être diminuée, si les vins restent longtemps dans des bouteilles dont la surface intérieure n'est pas recouverte de cire ou de paraffine. Les vins contenant beaucoup de fluor exercent une action corrosive directe. Il est curieux de constater, ainsi que l'a fait la station de Colmar, que les moûts fluorés très fréquents il y a quelques années et dont la teneur en fluor était considérée comme naturelle, ont disparu complètement depuis que les moûts importés en Allemagne sont surveillés à ce point de vue.

[*Méthode officielle française :* Voir tome II, fasc. II, page 479.]

30. Dosage de l'azote

Dans un ballon KJELDAHL, on évapore à sec 100 cm³ de vin (ou 200 cm³ si le vin est pauvre en azote), puis on ajoute 20 cm³ d'acide sulfurique chimiquement pur exempt d'azote, 15 à 18 gr. de sulfate de potassium et quelques gouttes de mercure (méthode GUNNING). Si le vin est très riche en extrait, on commence à chauffer avec une toute petite flamme, ou, mieux encore, on chauffe plus longtemps sur un bain-marie bouillant. Le sulfate de potassium est ajouté lorsque les substances organiques sont dissoutes dans l'acide sulfurique. Les vins sont des substances dont les constituants azotés ne sont suffisamment réduits lorsque le liquide est décoloré, pour que l'on puisse distiller l'ammoniaque, après addition de lessive de soude. Il faut donc, après décoloration, chauffer encore l'acide sulfurique environ 30 minutes jusqu'à l'ébullition. En opérant ainsi, on peut se passer de l'oxydation au permanganate de potassium, préconisée autrefois par KULISCH [1]. Lorsque le chauffage est terminé, on dilue l'acide sulfurique avec un peu d'eau, et, après refroidissement, on distille après addition de

[1] *Zeitschr. f. anal. Chem.* 25, 149, (1886).

100 cm^3 de soude à 40 o/o pour mettre l'ammoniaque en liberté et de sulfure de sodium pour fixer le mercure. On évite les soubresauts en ajoutant quelques fragments de pierre ponce, et la mousse en ajoutant un peu de paraffine. Pour calculer la quantité d'acide nécessaire pour retenir l'ammoniaque, il faut se rappeler, que la plupart des vins contiennent de 0 gr. 03 à 0 gr. 1 d'azote dans 100 cm^3; 10 cm^3 d'acide normal suffiront donc, en général, pour fixer l'ammoniaque. S'il s'agit de produits exceptionnellement riches en azote (par ex. : les vins de levure), et principalement de moûts, la teneur en azote peut s'élever jusqu'à 0 gr. 4.

Avant de traiter les vins doux et les moûts par méthode KJELDAHL, on les débarrassera du sucre qu'ils contiennent par une fermentation, et on les évaporera ensuite avec la levure qui s'est formée. En opérant ainsi, il ne se produit pas de pertes d'azote[1], et, par contre, la décomposition, très difficile et très longue en présence de beaucoup de sucre, est grandement facilitée par la fermentation. Lorsque l'on analyse des moûts, il faut se rappeler que, pendant la fermentation, des quantités notables d'azote passent dans la levure et sont, par suite, éliminées par une filtration. Les dosages d'azote dans les moûts ne sont donc sûrs que si l'analyse peut être effectuée avant le commencement de la fermentation, c'est-à-dire avant la formation de levure.

31. Détermination du pouvoir colorant et de la nuance des vins [2]

Il est quelquefois nécessaire pour comparer les vins entre eux ou pour contrôler l'identité du vin livré, d'en déterminer le pouvoir colorant et la teinte. Cette vérification peut être effectuée au moyen des colorimètres de SALLERON, de DUBOSCQ ou de LAURENT. Mais il est préférable de se servir des appareils imaginés spécialement pour cet usage par ANDRIEUX et par J. SALLERON. Le chromatomètre d'ANDRIEUX n'étant jamais entré dans la pratique à cause de sa complication et de son prix élevé, nous ne décrirons que le vino-colorimètre de J. SALLERON, instrument beaucoup simple et d'un maniement plus facile.

Pour construire son vino colorimètre, SALLERON a pris comme terme de comparaison les gammes chromatiques établies par CHEVREUL, pour la manufacture des Gobelins, lesquelles contiennent classés et numérotés des écheveaux de laine de toutes les nuances que l'on peut être appelé à reproduire. Il a constaté de la sorte que les vins les plus violets atteignent le point de la gamme des couleurs franches que CHEVREUL appelle le *violet-rouge*. Les vins les plus passés descendent jusqu'au 3e rouge de la même gamme. Entre et y compris ces deux couleurs, *violet-rouge* et *3e rouge*

[1] KULISCH, *l. c.*
[2] *Traité complet d'analyse chimique appliqué aux essais industriels*, de J. POST, 1re édition française, pages 892-896.

des couleurs franches, il existe dix numéros intermédiaires auxquels Chevreul a donné les noms suivants : *violet-rouge, 1er violet-rouge, 2e, 3e, 4e et 5e violet-rouge, rouge, 1er rouge, 2e* et *3e rouge*. Ces dix couleurs, qui composent une véritable gamme vino-colorimétrique, ont servi à Salleron, non seulement à dénommer toutes les colorations des vins, mais encore à déterminer leurs intensités, et à cet effet il a fait teindre une série de rubans de satin de soie rigoureusement échantillonnés d'après les types des Gobelins et dont chacun reproduit exactement l'un des numéros de la gamme ci-dessus désignée. Il a ensuite collé sur une bande de carton des disques découpés dans ces rubans en les disposant les uns au-dessus des autres, depuis le violet-rouge jusqu'au 3e rouge (fig. 265), et à côté de ces

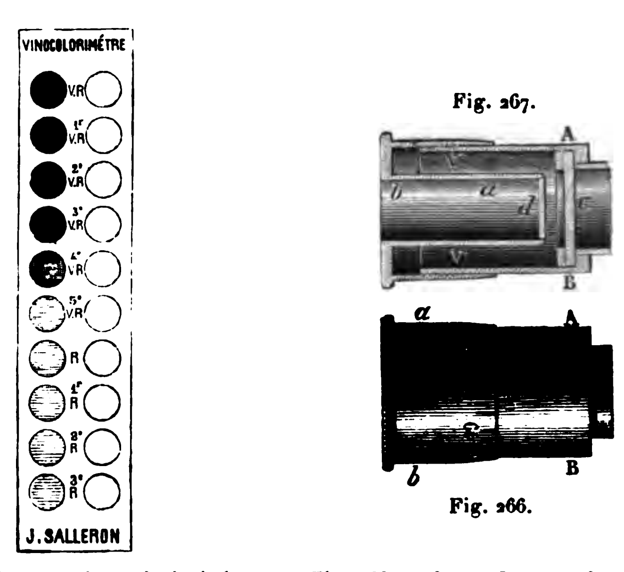


Fig. 265. — Gamme vino-colorimétrique.

Fig. 266 et 267. — Lunette du vino-colorimètre.

mêmes disques il a collé une autre série de disques semblables en satin parfaitement blanc.

Voici, maintenant, comment Salleron transforme en un colorimètre la gamme chromatique ainsi disposée. Il lui adjoint une petite lunette composée d'un godet en cuivre argenté A B (fig. 266 et 267) et à fond de verre *c*, dans lequel entre un tube de même métal *a b*, fermé lui-même par un disque de verre *d*; l'écartement des deux verres est variable au moyen d'un pas de vis, de sorte qu'en versant du vin dans le godet extérieur, l'épaisseur de la couche vineuse interposée entre les deux verres est aussi variable, et elle peut être mesurée avec une très grande précision. Cette lunette A est fixée sur un petit support S, incliné à 45° (fig. 268). Une seconde lunette semblable B, dont les deux disques de verre sont fixes, est placée sur le même support à côté de la première et à une distance à peu près égale à celle de l'écartement des yeux.

Pour faire un essai à l'aide de cet instrument, on procède de la manière suivante. On dévisse le couvercle *a b* de la lunette A, que nous appellerons le colorimètre (fig. 266 et 267) et l'on verse dans la capsule A B une petite quantité du vin à essayer (un trait gravé à l'intérieur de la capsule indique la hauteur à laquelle le vin doit s'élever ; on ferme le colorimètre en vissant le couvercle, de façon à laisser un certain espace entre les disques de verre *d* et *c*. Cela fait, on fixe l'appareil sur son support S (fig. 268), en ayant soin de répérer la goupille, qui assure au colorimètre une position invariable, puis on fait glisser sous ce dernier la gamme colorée G H (fig. 268) jusqu'à ce que l'un des disques colorés se trouve en face de la lunette B et l'un des disques de satin blanc en face du colorimètre A; regardant alors au travers des deux lunettes en même temps, on verra, l'un à côté de l'autre deux disques colorés dont l'un sera l'un des tons de la gamme, et l'autre un ton rouge formé par la couche vineuse colorant le disque de satin blanc. Pour rendre l'observation plus facile, on enveloppe les deux lunettes d'un écran E E' (fig. 269) qui les protège contre la lumière extérieure.

Généralement le disque coloré par le vin ne ressemble pas au disque de



Fig. 268. — Vino-colorimètre Salleron.

la gamme; il est trop violet ou trop rouge et en outre trop clair ou trop foncé; il faut obtenir leur parfaite ressemblance. Si la teinte du vin est trop intense, on enfonce le tube intérieur en vissant le couvercle *a b* (fig. 266), afin de diminuer l'épaisseur de la couche vineuse interposée entre les deux verres ; l'intensité de la couleur diminue rapidement. Quand elle est à peu près égale au ton de la gamme, on juge mieux de l'identité de la nuance. On fait alors glisser la lame sous les lunettes de façon à changer le disque observé, et l'on trouve rapidement celui qui présente la même couleur. Si les deux disques colorés sont absolument identiques, comme couleur et comme hauteur de ton on note le numéro du disque coloré de la gamme qui a servi de comparaison, soit le 4ᵉ violet-rouge. On lit ensuite sur le colorimètre l'indication de son échelle (fig. 266); on compte d'abord sur la capsule, le nombre de traits qui se trouvent découverts; supposons qu'il y en ait 1 ; on écrit 100, puis on cherche quelle est la division du couvercle qui se trouve en face du trait gravé sur la capsule. Admettons que ce soit le 50ᵉ ; on ajoute 50 à 100 et on conclut que, sous l'épaisseur de 150 centièmes de millimètre [1] le vin essayé offre la même

[1] Le pas de vis du colorimètre est de 1 mm. subdivisé en 100 parties ; l'unité de l'échelle est par suite le centième de millimètre.

intensité que le numéro de la gamme pris pour type ou que son intensité colorante est représenté par le chiffre 150. On abrège ces désignations en dénommant ce vin : *Couleur 5e violet-rouge, intensité 150.*

Le nombre ainsi obtenu indiquant l'épaisseur de la couche sous laquelle la coloration du vin essayé est aussi intense que celle des nuances types, il en résulte que plus ce chiffre est élevé, plus la couche de vin est épaisse et par conséquent moins le vin est coloré ; c'est-à-dire que les intensités sont en raison inverse des épaisseurs. Si donc on essaie un autre vin qui donne le chiffre 75, on en conclut que ce dernier, ayant la même intensité que le précédent sous une épaisseur moitié moindre, est nécessairement deux fois plus coloré.

Les observations colorimétriques doivent être faites autant que possible par un beau jour, l'instrument reposant sur une table placée devant une fenêtre qui reçoit directement la lumière du ciel. L'éclairage direct par



Fig. 269. — Vino-colorimètre muni de son écran.

les rayons solaires doit être évité ; la lumière artificielle du gaz, des bougies, des lampes, ne peut être employée, parce qu'elle modifie les couleurs.

Pour obtenir le rapport qui existe entre la coloration des deux vins, il faut diviser les épaisseurs l'une par l'autre. Un vin possède par exemple l'intensité 90, un autre vin l'intensité 270 ; en divisant 270 par 90, le quotient 3 indique que le premier vin est trois fois plus coloré que le second et en divisant au contraire 90 par 270, le quotient 0,33 fait savoir que le second n'est que les 33 centièmes ou le tiers du premier.

Salleron prenant pour type d'unité de couleur la coloration moyenne du vin de coupage vendu par le commerce en gros de Paris et en comparant l'intensité de coloration d'un grand nombre d'échantillons de ce vin, a obtenu comme moyenne de toutes les déterminations effectuées par lui le chiffre 300 de l'échelle de son vino-colorimètre. Il propose par suite de considérer comme type de *l'unité de couleur* le vin qui, sous l'épaisseur de 300 centièmes de millimètre, possède une intensité égale à l'une des

teintes de l'échelle vino-colorométrique. Il résulte de là qu'un vin marquant 150 au vino-colorimètre contient $\frac{300}{150} = 2$ couleurs, qu'un autre vin marquant 100 renferme $\frac{300}{100} = 3$ couleurs, etc.

I. Etant donné du vin 80, on le coupe avec du vin blanc pour obtenir du vin 120. Quelle est la proportion de chacun d'eux nécessaire pour effectuer le coupage? On divise 120 par 80, le quotient 1,5 fait savoir que l'intensité du vin donné est 1 fois et 5 dixièmes celle du vin qu'on désire obtenir. Il faut donc prendre une partie du vin 80 et y ajouter 0,5 partie de vin blanc, en supposant que la coloration de ce dernier soit négligeable.

II. On possède du vin 160 et du vin 80; on demande dans quelle proportion il faut les mélanger pour obtenir du vin 130? On écrit l'un audessus de l'autre les nombres 160 et 80 représentant les vins donnés et à leur gauche 130, intensité du vin cherché. On fait la différence des deux premiers nombres 160 et 80 au troisième 130, et l'on écrit les restes 30 et 50 à droite en regard des intensités correspondantes, ce qui donne le tableau suivant :

$$130 \left\{ \begin{matrix} 160 \searrow \nearrow 30 = 160 - 130 \\ 80 \nearrow \searrow 50 = 130 - 80 \end{matrix} \right.$$

On prendra 50 parties du vin 160, et 30 parties du vin 80. En effet, ce dernier donnera un excès d'intensité égal à $(130 - 80) \times 30 = 1500$, et le vin 160 donnera une perte égale à $(160 - 130) \times 50 = 1500$, qui établira la compensation.

III. Etant donnés les mêmes vins, on demande combien de litres il faudra prendre de chacun d'eux pour obtenir une pièce de 225 litres, l'intensité du mélange devant toujours être 130? — Nous venons de voir (II) que cette intensité sera obtenue en mélangeant 30 litres de vin 80 avec 50 litres de vin 160; on aura donc 80 litres de vin 130. Pour obtenir 225 litres, il faudra répéter cette opération autant de fois que 80 est contenu dans 225, c'est-à-dire 225 divisés par 80 = 2,812. Il faudra donc prendre :

30 × 2,812 du vin 80 soit	84,4 litres
50 × 2,812 du vin 160 soit	140,6 litres
Total.	225,0 litres

On peut établir, pour la solution de toutes les questions semblables, la règle générale suivante : Pour trouver le nombre de litres d'un vin qui doit être coupé avec un autre vin pour former un volume total donné, à un titre également donné, il faut multiplier ce volume total par la différence du second vin au vin cherché, et diviser le produit par la différence des deux vins donnés.

Après avoir obtenu de cette manière le volume du 1er vin que l'on doit employer, on trouvera le volume du second en retranchant du volume total le résultat fourni par le calcul.

Exemple : On donne du vin 150 et du vin 90 ; quelles quantités faut-il prendre de chacun pour obtenir 225 litres de vin 110 ?

Pour le vin 90 :

$$225 \times \frac{150 - 110}{150 - 90} = 225 \times \frac{40}{60} = 150 \text{ litres};$$

et pour le vin 150, il faudra par conséquent :

$$225 - 150 = 75 \text{ litres}.$$

IV. Étant donnés 150 litres de vin 80, 100 litres de vin 70, 120 litres de vin 110, 65 litres de vin 150, on demande ce qu'il faut ajouter de vin blanc pour obtenir du vin 120 ? — On commencera par faire un coupage des divers vins donnés dans les proportions indiquées, et l'on cherchera au moyen du vino-colorimètre le titre de coupage. On sera ainsi ramené au 1er problème. On prendra, par exemple :

	15 centilitres de vin	80
	10 » » »	70
	12 » » »	110
	6,5 » » »	150
Total .	43,5 pour 435 litres.	

On mélangera, et l'essai au colorimètre fournira le titre correspondant. Supposons que l'on trouve 95 ; il faudra chercher combien de litres de vin blanc devront être ajoutés aux 435 litres de vin 95 pour obtenir du vin 120. — En appliquant la méthode du problème I, on trouve que le rapport du vin cherché au vin donné est 120 divisés par 95 = 1,263. On prendra donc 1 litre de vin 95, et l'on y ajoutera 0 litre 263 de vin blanc, et par suite, à 435 litres du vin 95, il faudra ajouter 435 × 0,263 = 114 litres 4 de vin blanc. — Si, au lieu d'ajouter du vin blanc, on employait du vin rouge faible en couleur, 180 par exemple, et si l'on cherchait combien il faut en ajouter à 435 litres de vin 95 pour produire du vin 120, ce serait la question résolue dans les problèmes II et III.]

32. Recherche du mouillage, du vinage et du mutage des vins

[*Recherche du mouillage et du vinage des vins.* — De toutes les falsifications qu'on a de tout temps fait subir aux vins, le mouillage ou addition d'eau a été la plus fréquente. Aussi on a beaucoup cherché et travaillé pour réprimer cette fraude ; tout ce qu'on a publié en France sur ce sujet depuis quelques années seulement, formerait un volumineux dossier dans lequel il y aurait beaucoup à puiser si nous voulions reproduire ici tout ce qui serait intéressant à signaler.

Le dosage de l'acidité totale joue un grand rôle au point de vue chimique et analytique dans la recherche du mouillage et du vinage des vins

M. A. Gautier [1] a le premier attiré l'attention des chimistes sur les relations inverses qui existaient dans les vins des différentes régions, des différents cépages et des différentes années entre le *titre alcoolique* et l'*acidité* et il a établi la règle *somme acide alcool.*

Nous donnons ci-après l' « Instruction pratique pour l'analyse des vins et la détermination du mouillage dans les laboratoires de l'Etat en France ». Cette instruction a été publiée par le *Comité consultatif des arts et manufactures* avec la loi du 3 juin 1898. Elle a été modifiée en ce qui concerne les méthodes d'analyse des vins par la loi du 22 janvier 1907.

« a) *Richesse alcoolique.* — Les divers ébullioscopes pourront être utilisés pour faire un examen sommaire, mais dans les cas litigieux on devra toujours avoir recours à la distillation pratiquée sur une quantité suffisante de liquide (300 cm^3 au moins) pour permettre l'emploi d'alcoomètres poinçonnés.

« La lecture sera faite en haut du ménisque. Les liquides devront être préalablement neutralisés.

« b) *Poids de l'extrait sec.* — On évaporera au bain-marie d'eau bouillante, 20 cm^3 de vin placés dans une capsule de platine à fond plat, de diamètre tel que la hauteur du liquide ne dépasse pas 1 cm. La capsule sera plongée dans la vapeur ; elle émergera seulement de 1 cm. de la plaque sur laquelle elle sera supportée. Les capsules devront être placées sur le bain préalablement porté à l'ébullition et l'évaporation sera continuée pendant 6 heures.

« c) *Poids des cendres.* — Le résidu de l'évaporation précédente sera incinéré à basse température, de façon à brûler le charbon sans fondre les cendres ni volatiliser les chlorures.

« d) *Acidité.* — On fera usage d'une liqueur alcaline titrée, convenablement étendue, après avoir eu le soin de porter préalablement le liquide jusqu'à l'ébullition dans le but de chasser l'acide carbonique qu'il pourrait contenir. On arrêtera l'addition de la liqueur alcaline lorsque le précipité qui se forme dans le vin sera persistant. L'acidité sera exprimée en acide sulfurique.

« e) *Sucre.* — Le vin, préalablement décoloré par une addition ménagée de sous-acétate de plomb, sera essayé à la liqueur cupropotassique d'après la méthode connue. L'examen polarimétrique sera pratiqué s'il y a lieu.

« f) *Dosage du sulfate de potasse.* — On procédera à un essai sommaire avec une liqueur titrée de chlorure de baryum acidulée.

« Dans le cas où le vin examiné contiendrait moins de 1 gr. de sulfate de potasse, on s'en tiendra à cet essai ; dans le cas contraire, on déterminera le poids du sulfate de potasse par les méthodes usuelles.

« *Nota.* — Dans le cas des vins plâtrés ou contenant du sucre, le poids de l'extrait trouvé directement sera diminué du nombre de grammes moins 1, donné par les dosages de sucre et de sulfate de potasse.

[1] A. Gautier. *Sophistication et analyse des vins.*

« Si, par exemple, on avait trouvé :

Extrait sec	20,700
Sulfate de potasse	3,100
Sucre réducteur	4,500

« L'extrait deviendrait 29,700 — (2,100 + 3,500) = 24,100.

« Le nouvel extrait s'appellera « extrait réduit ».

Calcul du vinage. — « 1° *Vins rouges.*— L'expérience a démontré que, dans les vins de vendange naturels, il existe un rapport déterminé entre le poids de l'extrait sec et celui de l'alcool.

« Le poids de l'alcool est au maximum quatre fois et demie celui de l'extrait.

« Lorsque ce rapport est dépassé (avec une tolérance de 1/10e en plus, soit 4,6) on doit conclure au vinage.

« Pour déterminer le rapport, on divisera le poids de l'alcool (obtenu en multipliant la richesse exprimée en volume par 0,8) par le poids de l'extrait réduit, déterminé comme on l'a dit plus haut.

« 2° *Vins blancs.* — Pour les vins de cette nature le rapport maximum est fixé à 6,5.

« A titre de renseignements, on pourra se servir des indications fournies par la densité ; l'expérience a en effet montré que, dans la grande majorité des cas, la densité des vins est voisine de celle de l'eau et jamais inférieure à 0,985.

« Lors donc qu'un vin aura une densité inférieure à 0,985, on pourra être certain qu'il a été viné.

« Cette densité pourra être déterminée soit par la balance, soit par le densimètre, soit par l'alcoomètre qui n'est qu'un densimètre spécial. »

Calcul du vinage accompagné de mouillage. — « Dans certains cas, il peut être intéressant de rechercher si un vin a été viné et mouillé, c'est-à-dire additionné d'eau ; la règle suivante pourra être appliquée :

« Dans tous les vins normaux la somme de l'alcool pour cent, en volume, et de l'acidité par litre, en poids, n'est presque jamais inférieure à 12,5.

« L'addition d'eau affaiblit ce nombre, l'addition d'alcool, au contraire, l'augmente.

« Lorsque l'on soupçonnera un vin d'avoir été mouillé et alcoolisé, on déterminera d'abord le rapport de l'alcool à l'extrait ; si le nombre obtenu est supérieur à 4,5, on ramènera par le calcul le rapport à 4,5 et on aura ainsi le poids réel de l'alcool, et par suite la richesse alcoolique du vin naturel, la différence avec la richesse trouvée directement représentera la surforce alcoolique ; puis on fera la somme acide-alcool telle qu'elle a été précédemment définie ; si le vin a été mouillé, le nombre deviendra inférieur à 12,5, c'est-à-dire anormal, et le mouillage sera manifeste.

« Soit, par exemple, un vin donnant :

Extrait sec, par litre	14 gr. 200
Acidité, par litre	3 gr. 100
Alcool (en volume) p. 100	16 cm³ 000

Le rapport, en poids, alcool-extrait = 9,01 ;
La somme alcool-acide = 19,100.

« En ramenant le rapport à 4,5, on a :

Poids de l'alcool naturel 14 gr. 200 × 4,5 = 63,900 ;
Richesse alcoolique correspondante 63,900 : 0,8 = 7,99 ;
Surforce alcoolique 16 — 7,99 = 8,01 ;
La somme alcool-acide devient 7,99 + 3,100 = 11,090.

« On se trouve donc en présence d'un vin dont le rapport alcool-extrait, déterminé directement, est supérieur à 4,5, dont la somme alcool-acide corrigée du vinage est inférieure à 12,5, et par lequel on doit conclure à une double addition d'eau et d'alcool.

« En règle générale, lorsque la somme alcool-acide directe est comprise entre 18 et 19 ou supérieure à ce chiffre, il y a une grande présomption de vinage. »

A propos de la règle *acide-alcool*, nous croyons utile de citer l'opinion de M. Blarez dans sa récente publication [1] sur l'analyse des vins.

« Si la grosse majorité des vins répond à cette règle il y a lieu de signaler certaines exceptions et notamment les vins d'Aramon provenant de plaines souvent inondées et de raisins dont le rendement en jus est considérable. Ces vins sont tellement pauvres naturellement que la somme acide-alcool peut tomber à 11,5. »

La règle établie par M. A. Gautier n'a pas la prétention de résoudre à elle seule le problème de la constatation du mouillage, il est évident qu'on ne doit pas se contenter d'examiner dans le liquide analysé, uniquement l'*alcool* et l'*acidité* ; cette règle est toutefois d'un très grand secours lorsqu'on ajoute ses indications à celles de l'examen organoleptique, particulièrement de la dégustation, et à celles de l'analyse complète jointe à toutes les garanties d'origine et de provenance dont le chimiste doit s'entourer Cette règle est en outre assez judicieuse parce que l'alcool et l'acidité des vins sont en relations directes avec la proportion de sucre et d'acidité des raisins et des moûts qui ont servi à les produire avant la fermentation. Plus un moût est sucré, plus il donnera d'alcool et, par conséquent moins il est acide, puique l'acidité du moût très sucré est très minime ; au contraire les moûts peu sucrés sont très acides et si le vin obtenu est faible en alcool, il sera par compensation très riche en acide.

La règle acide-alcool de M. Gautier a été modifiée récemment par M. Halphen [2], directeur du laboratoire du Ministère du Commerce ; il n'établit plus la somme acide-alcool mais le rapport qui existe entre l'acidité totale des vins non altérés par *acescence* et le titre alcoolique. L'acidité totale réelle des vins est donc établie par M. Halphen en retranchant de l'acidité totale, l'acidité volatile, moins 0gr. 70 qu'il considère comme

[1] Blarez. *Vins et spiritueux*, 1908.
[2] Halphen, Etude sur la recherche des fraudes des vins, *Bulletin Société Chimique de Paris*, 5 octobre 1906.

pouvant faire partie des vins, même à l'état sain. C'est en fait, l'acidité fixe augmentée de 0 gr. 70.

M. Halphen, d'après les calculs effectués sur un nombre considérable d'analyses de vins naturels fournies par le laboratoire municipal de Paris et divers autres laboratoires spéciaux, a montré que pour la plupart des vins, le rapport $\frac{\text{acide}}{\text{alcool}}$, qui donne en réalité l'acidité par degré alcoolique, diminue d'une façon à peu près régulière au fur et à mesure que le titre alcoolique du vin augmente.

Halphen a alors établi pour chaque vin une courbe réunissant l'un à l'autre les points minima des rapports obtenus et cette courbe permet dans une certaine mesure de caractériser le mouillage.

L'établissement de ces courbes présente un intérêt tout spécial en raison du caractère complémentaire qu'elles apportent à la règle alcool-acide.

Les petits vins dont la somme alcool-acide tend à descendre au-dessous de la normale sont ceux qui, à l'état naturel, présentent le rapport $\frac{\text{acide}}{\text{alcool}}$ le plus élevé. Un vin alcoolique mouillé sera donc caractérisé par la faiblesse du rapport $\frac{\text{acide}}{\text{alcool}}$ puisque l'addition d'eau ne modifie pas sensiblement les proportions relatives des différents éléments.

Donc, si en portant la valeur de ce rapport sur le graphique (fig. 270), on obtient un degré alcoolique supérieur à celui que donne le dosage direct de l'alcool, et si la différence est suffisamment notable, on pourra presque certainement conclure au mouillage.

Remarquons que la règle Halphen ne peut s'appliquer utilement que lorsqu'il s'agit de vins sains.

Vins mutés [1]. — « Il y a plusieurs manières de muter les vins :

« Au soufre,

« A l'alcool,

« Et aux antiseptiques.

« En exécution de la décision ministérielle du 29 mai 1888, les vins mutés à l'alcool devant être passibles des droits de douane et de contributions indirectes afférents à l'alcool qu'ils renferment, il y a lieu de définir les caractères qui permettent de reconnaître ces produits.

« Toutes les analyses de moûts qui ont été faites, toutes celles des vins ordinaires connues montrent que la richesse initiale du jus de raisin en sucre est toujours inférieure à 325 gr. par litre; il résulte de ce fait que, lorsque, dans un vin contenant à la fois du sucre et de l'alcool, la quantité de sucre totale (que l'on obtiendra en ramenant l'alcool à l'état de sucre et en ajoutant à ce nombre le poids du sucre dosé directement) sera supérieure à 325 gr., le vin devra être considéré comme ayant été muté.

[1] Suite de l'instruction publié par le Comité consultatif des arts et manufactures.

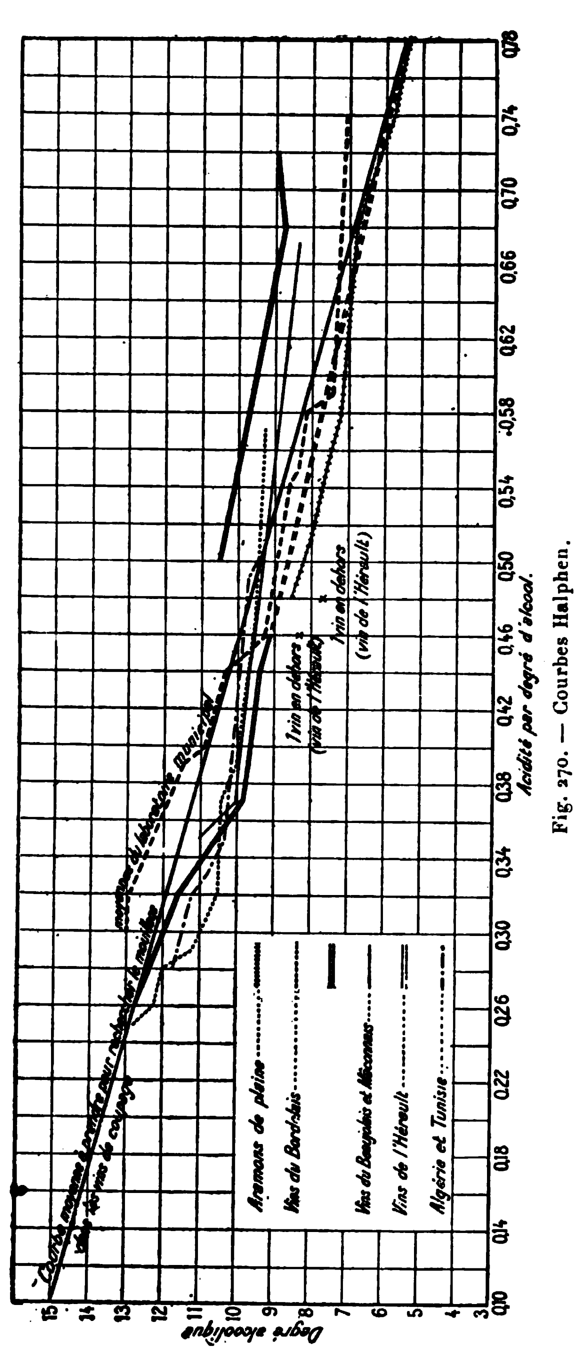


Fig. 270. — Courbes Halphen.

« Ainsi, par exemple, dans un vin contenant par litre :

Sucre	89 gr.
Alcool	170 cm

« On aura pour le sucre total :

Sucre direct	89 gr.
Sucre calculé d'après l'alcool.	272 gr.
Total.	361 gr.

« Ce vin sera un vin muté à l'alcool.

« Tandis que si un vin renfermait :

Sucre direct	195 gr.
Alcool	80 cm³

« le poids du sucre correspondant étant égal à 128 gr., et par suite la somme totale de sucre n'étant que de 195 + 128 = 323 gr., le vin serait considéré comme muté par d'autres méthodes et devrait suivre le régime des vins de vendange. »]

33. Vins mousseux

[*Matière première : raisins.* — En Champagne, siège primitif et encore le plus important de la fabrication des vins mousseux, cette industrie est tout à fait distincte de la viticulture ; ceux qui s'y livrent achètent chaque année à plusieurs vignerons la matière première, c'est-à-dire les *raisins* qui leur sont nécessaires ; comme ceux-ci ont d'autant plus de valeur qu'ils contiennent une plus grande quantité de sucre, le fabricant, avant d'acheter une vendange, a besoin de connaître exactement la richesse saccharine du raisin qui lui est offert, et c'est pour cela qu'il procède à un essai préalable du jus ou moût de ce raisin ; cet essai peut être effectué à l'aide des instruments aréométriques décrits précédemment (p. 584) ou par la méthode chimique vulgarisée par Salleron (page 562).

Le moût d'essai s'obtient en écrasant le raisin au-dessus d'un vase et filtrant le jus à travers un linge. On plonge ensuite dans le jus un aréomètre, qui fait connaître sa richesse saccharine d'après sa densité (page 557). Les indications fournies par l'aréomètre de Baumé sont comprises entre un minimum de 6 degrés et un maximum de 12 à 13 degrés, ce dernier n'étant atteint que dans les meilleures années. Les résultats ainsi obtenus ne sont évidemment qu'approximatifs, parce que la densité du moût ne dépend pas seulement de la quantité du sucre qu'il renferme, mais aussi de celle des autres principes qui l'accompagnent. Aussi, lorsqu'on veut connaître exactement la richesse saccharine des raisins, faut-il avoir recours à la méthode de dosage chimique décrite p. 562.

Fabrication. — Le moût extrait au moyen d'un pressurage, effectué aussi rapidement que possible après la récolte, afin d'éviter la dissolution des matières colorantes du raisin (qui est presque toujours rouge), est introduit dans de grandes cuves, où on le laisse débourber pendant 24 à 30 heures, pour le soutirer ensuite dans des tonneaux ; ceux-ci sont placés dans une cave froide, afin que la fermentation soit aussi lente que possible. Cette fermentation incomplète étant terminée, on remplit (on ouille)

les tonneaux, on les bonde et vers la fin de décembre on met le vin dans des barriques, où on lui fait subir un premier collage.

Au mois de mars le vin est collé de nouveau, mais comme il renferme des matières albuminoïdes qui nuiraient à sa conservation, on y ajoute, avant le second collage et afin de précipiter ces matières, une certaine quantité de tannin, principe qui fait à peu près complètement défaut dans les moûts employés pour la fabrication des vins mousseux.

Tannisage et collage. — Pour que le *tannisage* et le *collage* soient faits dans de bonnes conditions, il est nécessaire de déterminer la quantité de tannin qu'il faut ajouter au vin : 1° pour précipiter les matières albuminoïdes et 2° pour rendre insoluble la colle employée lors de chaque collage. Cette détermination peut être faite avec une exactitude suffisante à l'aide de la méthode décrite p. 680[1].

Tirage ou mise en bouteilles. — Après le tannisage et le collage, le vin est soutiré dans les bouteilles où il doit fermenter. Mais auparavant, il est nécessaire de déterminer la quantité d'alcool qui s'y trouve déjà, ainsi que la proportion du sucre non encore décomposé, parce que, après la mise en bouteilles, ce sucre doit fournir, avec l'acide carbonique qui le rend mousseux, une nouvelle proportion d'alcool.

Le *dosage de l'alcool* est effectué à l'aide des appareils précédemment décrits (p. 584 et suivantes) ; sa proportion doit s'élever à 12,5 p. 100, et, si c'est nécessaire, on amène le vin à cette teneur en y ajoutant de l'eau-de-vie.

Pour *doser le sucre*, on peut se servir de la méthode imaginée par François[2], laquelle consiste à essayer le vin à l'aide du *gleuco-œnomètre* de Cadet de Vaux, après l'avoir préalablement débarrassé de son alcool. On procède à cet effet de la manière suivante : Dans une capsule en porcelaine tarée (fig. 271), on verse 750 gr. (exactement pesés) du vin à essayer, on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le liquide soit réduit à peu près à 125 gr., et l'on pèse de nouveau. Si la réduction à 125 gr. n'est pas atteinte, on continue l'évaporation ; si au contraire elle est dépassée, on ajoute la quantité d'eau nécessaire pour ramener le liquide à ce poids. On verse le vin réduit (la *réduite*) dans une éprouvette à pied, que l'on ferme avec un bouchon, et on laisse refroidir ; le liquide se trouble d'abord, puis il dépose la majeure partie de son bitartrate de potassium et, 24 heures après la réduction, on peut y plonger le gleuco-œnomètre. Le vin est regardé comme renfermant la proportion de sucre voulue, lorsque cet instrument marque 12 à 13 degrés, suivant la mousse plus ou moins intense que l'on désire.

Suivant François, la matière extractive d'un vin sec ne contenant plus de sucre, donne au vin une densité de 1.036, correspondant à 5 degrés du

[1] Voir F. Jean, Note sur la clarification des moûts destinés à la fabrication du vin de Champagne, dans la *Revue des industries chimiques et agricoles*, 1882.
[2] *Traité sur le travail des vins blancs mousseux*, 1837, p. 19.
[3] Salleron et Mathieu, *Etudes sur les vins mousseux*.
[4] Dujardin, *Notice sur les instruments de précision appliqués à l'œnologie.*

gleuco-œnomètre ; ces 5 degrés représentent, par conséquent, le poids de la matière extractive du vin contenue dans les 125 gr. de la réduite et qui ne sont pas précipités. Ce poids peut être évalué à 13,5 gr. par litre.

Pour donner une mousse suffisante, sans faire casser les bouteilles, le vin doit contenir au moment du tirage 20, 22 et même 24 gr. de sucre par litre, suivant que l'opération se fait en cellier ou à la cave, et aussi suivant que le vin est plus ou moins alcoolique, car la présence de l'alcool favorise la dissolution du gaz acide carbonique. Admettons que les 12 degrés de gleuco-œnomètre, que doit marquer au minimum la réduite, correspondent à 20 gr. de sucre par litre, plus 13,50 gr. pour le poids des

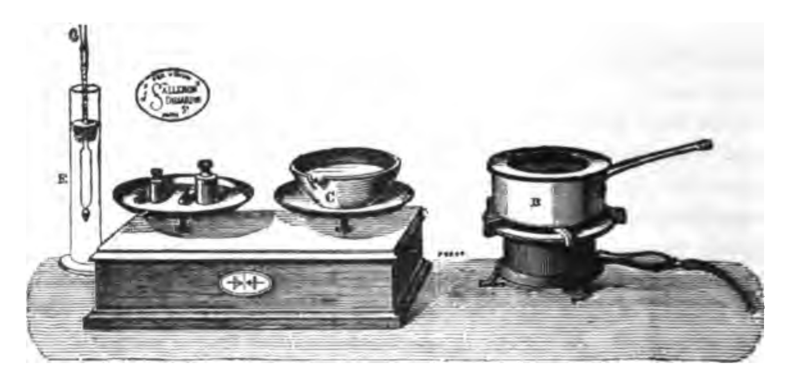


Fig. 271. — Dispositif pour le procédé par réduction de François.

sels du vin, ce sera un poids total de 35,50 gr. de matières solides que le vin devra contenir. A l'aide de la table suivante, calculée par Maumené, on trouve immédiatement la quantité de sucre qu'il faut ajouter au vin pour l'amener au degré saccharimétrique voulu :

TABLE IX

La réduite marque au gleuco-œnomètre	Densités correspondantes	Sucre à ajouter par hectolitre de vin	La réduite marque au gleuco-œnomètre	Densités correspondantes	Sucre à ajouter par hectol. de vin
degrés		kilogr.	degrés		kilogr.
5	1036	2.000	9	1067	0,850
6	1044	1.700	10	1075	0,550
7	1052	4.450	11	1083	0,250
8	1060	1.150	12	1091	0,000

Le procédé de François, tel qu'il est encore pratiqué en Champagne, donne certainement des indications précieuses, mais il demande beaucoup de temps, car on ne peut obtenir le résultat de l'analyse que 24 heures après l'évaporation, qui est elle-même très longue. Le méthode indiquée

plus récemment par ROBINET est beaucoup plus rapide et suffisamment précise.

Suivant ROBINET, on peut déterminer la proportion de sucre contenu dans le vin de tirage en mesurant simplement la densité de ce dernier, mais après avoir expulsé tout l'alcool, si l'on connaît avec une exactitude suffisante la densité de l'extrait sec de ce même vin. Il se présente seulement une difficulté : le vin de tirage, qui est du jus de raisin incomplètement fermenté, contient non seulement une proportion variable de sucre qui a échappé à la fermentation, mais encore les sels qui entrent dans la composition du vin fait, de sorte que la densité de ce mélange est extrêmement variable. Mais ROBINET est parvenu à tourner cette difficulté ; il a constaté que les vins de Champagne, c'est-à-dire des crus qui entrent habituellement dans la fabrication des vins mousseux, renferment une proportion à peu près constante de matières solides, laquelle peut être évaluée à 13,50 gr. par litre ; la densité elle-même de ces sels reste invariable. Il en résulte que tous les corps dissous et qui dans le vin de tirage élèvent le poids de la matière extractive au-dessus de 13,50 gr., sont constitués par du sucre dont la densité est exactement connue. Partant de ces principes, ROBINET détermine le poids du sucre contenu dans un litre de vin privé d'alcool, en multipliant l'augmentation de densité, au-dessus du poids spécifique 1000, par le cœfficient 2,444 et en retranchant du produit le poids constant 13,50 gr.

Voici maintenant en quoi consiste le procédé lui-même, d'ailleurs très simple. Dans un ballon jaugé, on mesure 200 cm³ du vin de tirage, on évapore à moitié environ en chauffant à feu nu dans une capsule en porcelaine, qui porte un trait émaillé indiquant le volume de 100 cm³. Ce vin ainsi réduit a perdu tout son alcool ; on le laisse refroidir, puis on le verse dans le ballon de 200 cm³, on lave la capsule à l'eau distillée, on ajoute dans le ballon les eaux de lavage et l'on complète avec la même eau le volume de 200 cm³, puis, au moyen d'un densimètre très sensible [1], on détermine la densité de ce vin privé d'alcool quand sa température est exactement à 15°.

Pour avoir le poids du sucre, on multiplie la densité trouvée par le coefficient 2,444 et on retranche du produit 13,50 gr. représentant le poids des sels du vin.

Si le densimètre marque, par exemple, 7,2 (= une densité 1007,2), on a :

$$7{,}2 \times 2{,}444 - 13{,}5 = 4{,}1 \text{ gr.}$$

pour le poids du sucre dans un litre de vin. Si maintenant le vin de tirage doit contenir 22 gr. de sucre lors de sa mise en bouteilles, il devra recevoir une addition de sucre égale à 22 — 4,1 = 17,9 gr. par litre.

La table suivante fait connaître le poids, en grammes par litre, cor-

[1] Le densimètre construit par SALLERON spécialement pour cet usage comprend seulement les deux derniers chiffres de la densité, de sorte que 0, 10, 20, 30, etc., veulent dire 1000, 1010, 1020, 1030, etc.

respondant aux indications densimétriques et évite le calcul de la richesse saccharine :

TABLE X

Degrés du densimètre	Poids du sucre par litre	Degrés du densimètre	Poids du sucre par litre	Degrés du densimètre	Poids du sucre par litre
	gr.		gr.		gr.
6	1,2	10	10,9	14	20,7
7	3,6	11	13,4	15	23,2
8	6,0	12	15,8	16	25,6
9	8,5	13	18,3		

Lorsque la détermination de la densité est effectuée à une température inférieure ou supérieure à 15°, pour laquelle le densimètre est gradué, on corrige l'indication de l'instrument à l'aide de la table donnée page 592.

Le vin amené au degré convenable de richesse alcoolique et saccharine, ne marque plus que zéro au gleuco-œnomètre, parce que l'accroissement de densité, produit par la présence du sucre, compense la diminution de densité due à la présence de l'alcool. On procède alors à la mise en bouteilles; mais cette opération exige un temps assez long ; elle a lieu au printemps, c'est-à-dire à une époque où la température est déjà assez élevée pour que la fermentation commence dans les fûts et modifie incessamment les proportions du sucre et de l'alcool. De là la nécessité de constater, au moment même de la mise en bouteilles, le changement qui s'est opéré, afin de le corriger par une nouvelle addition de sucre, et à cet effet on plonge dans le vin un œnomètre.

L'*œnomètre* est, comme le gleuco-œnomètre, un aréomètre qui ne permet qu'une évaluation approximative de la richesse alcoolique ou saccharine des vins. Le zéro placé au milieu de l'échelle représente la densité de l'eau pure; l'échelle supérieure est celle de Cartier, tandis que l'échelle inférieure est celle de Baumé ; chaque degré est divisé en dix parties. L'œnomètre ne porte ordinairement que 2 degrés au-dessus et 2 au dessous de zéro, cette graduation étant suffisante pour indiquer les changements qu'une fermentation de quelques heures a pu apporter à la composition du vin — L'usage de cet ancien instrument s'est perpétué jusqu'à présent en Champagne, parce que les liqueurs sucrées, au moyen desquelles on compense la perte de sucre produite par la fermentation, étaient préparées dans de telles proportions, qu'un litre de liqueur ajouté à une barrique de vin en augmentait la densité d'une division de l'œnomètre; mais, par suite de la difficulté de reproduire, toujours identique à lui-même, un instrument dont l'exécution est scientifiquement irréalisable (zéro de Cartier = densité 0,999425, et zéro de Baumé = densité 1,000), les grands fabricants de Reims et d'Epernay emploient maintenant, à la place de l'œnomètre, un densimètre permettant d'évaluer facilement une différence de poids de 1 décigramme par litre.

Fermentation. — Lorsque le vin est mis en bouteilles, on dispose celles-ci, pour hâter la fermentation, dans un cellier, dont la température est de 18° environ. A mesure que l'acide carbonique se produit, la pression augmente naturellement dans l'intérieur des bouteilles. Cette pression, si elle n'était que momentanée, pourrait sans danger atteindre 20 à 25 atmosphères, mais à 8 atmosphères, seulement elle ne pourrait être maintenue pendant plusieurs jours sans amener la rupture des bouteilles. C'est pour cela qu'il est indispensable de pouvoir mesurer la pression à l'intérieur des bouteilles, afin d'enlever celles-ci du cellier et les transporter dans des caves dont la température ne dépasse pas 10°. Ce transport se fait ordi-



Fig. 272. — Manomètre à bouteilles.

Fig. 273. — Aphromètre Salleron (Mesure-mousse).

nairement lorsque la pression est arrivée à 4 atmosphères et demie environ.

Pour constater qu'il en est ainsi, on introduit dans une des bouteilles, au moment du tirage et du sucrage, après avoir brisé la pointe effilée de sa petite branche, un manomètre à air comprimé (fig. 272), sur lequel sont tracées les divisions correspondant à 1, 2, 3, 4... atmosphères. On voit assez distinctement à travers le verre et le liquide le niveau du mercure pour lire sur le manomètre la pression indiquée dans la grande branche. Avec l'*aphromètre* ou *mesure-mousse* imaginé par Maumené, l'opération est beaucoup plus facile et en même temps plus exacte. Cet instrument

consiste en un manomètre métallique, dont la boîte M (fig. 273) communique par un robinet R avec la vis creuse S. A l'intérieur de celle-ci est logée une tige terminée en dehors de la vis par une tête conique. Cette tête peut être éloignée ou rapprochée de l'orifice *p*, suivant la marche imprimée à la tige au moyen d'une clef. La vis creuse constitue une véritable sonde qu'on peut ouvrir et fermer à volonté. Cette vis étant fermée, on l'introduit à travers le bouchon de la bouteille à essayer, dans la chambre à acide carbonique, on l'ouvre ensuite en faisant descendre la tige et on ouvre aussi le robinet. Le gaz pénètre alors, par la vis creuse, jusque dans le manomètre, qui indique immédiatement la pression intérieure de la bouteille.

Salleron a simplifié l'aphromètre de Maumené en remplaçant le pas de vis par une tige en acier trempé sur laquelle s'adapte une petite pointe mobile *p* (fig. 273) ; cette pointe tombe dans la bouteille après avoir traversé le bouchon, et permet le passage de l'acide carbonique, sous pression, contenu dans la bouteille].

CHAPITRE XXVII

CIDRE ET POIRÉ[1]

Par MM. G. Chenu et M. Pellet (Paris)

Définitions et opérations régulières adoptées par les premier et deuxième Congrès internationaux pour la répression des fraudes alimentaires. Genève 1908 et 1909.

Cidres et poirés

Définitions. — Le cidre est le produit de la fermentation du jus de pommes fraîches et de poires fraîches — ces dernières dans la proportion maxima de 10 o/o — extrait avec ou sans addition d'eau.

Le cidre pur jus est le produit de la fermentation de pommes fraîches obtenu sans addition d'eau.

Le poiré est le produit de la fermentation du jus de poires fraîches extrait avec ou sans addition d'eau.

Le poiré pur jus est le produit de la fermentation de poires fraîches obtenu sans addition d'eau.

Le cidre mousseux et le poiré mousseux sont les produits de la fermentation en bouteilles du cidre ou du poiré.

Le cidre gazeux et le poiré gazeux sont les produits obtenus par l'introduction directe d'acide carbonique.

Le cidre poiré est le cidre renfermant de 10 à 50 o/o de poires.

Le petit cidre est le cidre renfermant de 2 à 4 o/o d'alcool total (existant ou en puissance), de 8 à 14 gr. d'extrait à 100°, désucré, et de 0,8 à 1,4 de cendres.

Opérations régulières. — 1° Concernant les cidres et poirés :

Coupage des cidres entre eux. — Coupage des cidres avec des poirés. — Coupage des poirés entre eux ;

Edulcoration avec du sucre cristallisé et du jus de pommes concentré dans le vide ;

Pasteurisation ;

Tannisage ;

Collage par les clarifiants indiqués par les vins ;

[1] Ce chapitre n'existait pas dans l'édition allemande.

Traitement par l'anhydride sulfureux provenant de la combustion du soufre, par les bisulfites et métasulfites alcalins purs, dose maximum : 50 mgr. par litre ;

Addition d'acide citrique ;

Addition de caramel ;

Soutirage en présence d'acide carbonique ;

2° Concernant les moûts : emploi des levures sélectionnées ;

Addition du sucre et de jus de pommes concentré dans le vide ;

Addition du tannin ;

Addition du phosphate d'ammoniaque (20 gr. par hectolitre) ;

Traitement par l'anhydride sulfureux et les bisulfites alcalins en quantités suffisantes ;

Addition d'acide tartrique.

Opérations facultatives. — Les matières colorantes inoffensives autres que le caramel ne peuvent être employées à la coloration des cidres que comme opération facultative et le consommateur doit en être prévenu.

Décret portant règlement d'administration publique pour l'application de la loi du 1er août 1905, en ce qui concerne les cidres et poirés (28 juillet 1908).

Article premier. — Aucune boisson ne peut être détenue ou transportée en vue de la vente, mise en vente ou vendue : 1° sous le nom de « cidre », si elle ne provient exclusivement de la fermentation du jus de pommes fraîches ou d'un mélange de pommes et de poires fraîches, extrait avec ou sans addition d'eau potable ; 2° sous le nom de « poiré », si elle ne provient exclusivement de la fermentation du jus de poires fraîches, extrait avec ou sans addition d'eau potable.

Art. 2. — La dénomination de « cidre pur jus » ou « poiré pur jus » est réservée au cidre ou au poiré obtenu sans addition d'eau.

La dénomination de « cidre » ou « poiré » est réservée au cidre ou poiré contenant au moins :

3 degrés 5 d'alcool acquis ou en puissance ;

12 gr. d'extrait sec à 100 degrés (sucre déduit par litre) ;

1 gr. 2 de matières minérales (cendres) par litre.

Tout cidre ou poiré présentant dans sa composition des quantités d'alcool, d'extrait ou de matières minérales inférieures à l'une quelconque des limites fixées par le présent règlement, doit être dénommé « petit cidre » ou « petit poiré ».

Art. 3. — Sont considérées comme frauduleuses les manipulations et pratiques qui ont pour objet de modifier la composition du cidre et du poiré définis à l'article ci-dessus dans le but soit de tromper l'acheteur sur les qualités substantielles ou l'origine du produit, soit d'en dissimuler l'altération.

En conséquence, rentre dans le cas prévu par l'article 3, paragraphe 4, de la loi du 1er août 1905, le fait d'exposer, de mettre en vente ou de vendre, sous forme indiquant leur destination ou leur emploi, tous produits, de composition secrète ou non, propres à effectuer les manipulations ou pratiques ci-dessus visées.

Il en est de même du fait d'exposer, de mettre en vente ou de vendre, des produits désignés sous une appellation ou dans des termes de nature à faire croire que les boissons fabriquées avec ces produits peuvent être légalement mélangées aux cidres et poirés, ou même vendues séparément comme cidre ou poiré.

Art. 4. — Ne constituent pas des manipulations ou pratiques frauduleuses, aux termes de la loi du 1er août 1905, les opérations ci-après énumérées qui ont uniquement pour objet la préparation régulière ou la conservation des cidres et poirés :

1° En ce qui concerne les cidres et les poirés :

Le coupage des cidres entre eux ;

Le coupage des poirés entre eux ;

Le coupage des cidres avec des poirés ;

L'emploi du sucre (saccharose) en vue de l'édulcoration des cidres et poirés ou de la préparation des cidres et poirés mousseux ;

Les collages au moyen de clarifiants tels que l'albumine pure, la caséine pure, la gélatine pure ou la colle de poisson, ou tout autre produit dont l'usage pourra être déclaré licite par arrêtés pris de concert par les ministres de l'Intérieur et de l'Agriculture, sur l'avis du conseil supérieur d'hygiène publique et de l'Académie de médecine ;

L'addition de tannin ;

La pasteurisation ;

Le traitement par l'anhydride sulfureux pur provenant de la combustion du soufre et par les bisulfites alcalins cristallisés purs, à la double condition que le cidre ou poiré ne retienne pas plus de 100 mgr. d'anhydride sulfureux, libre ou combiné, par litre, et que l'emploi des bisulfites alcalins soit limité à 10 gr. par hectolitre ;

L'addition d'acide tartrique ou d'acide citrique à la dose maximum de 500 mgr. par litre ;

La coloration à l'aide de la cochenille, du caramel, d'infusion de chicorée, ou de toute autre substance colorante dont l'emploi pourra être déclarée licite dans les formes fixées au paragraphe 6 du présent article ;

2° En ce qui concerne les moûts :

L'addition de sucre (saccharose) ;

L'addition du tannin, de phosphate d'ammoniaque cristallisé pur et de phosphate de chaux pur ;

Le traitement par l'anhydride sulfureux et les bisulfites alcalins, dans les conditions fixées ci-dessus pour les cidres et poirés ;

L'emploi des levures sélectionnées.

Art. 5. — Aucun cidre ou poiré ne peut être détenu ou transporté en vue de la vente, mis en vente ou vendu sous la seule dénomination de

« cidre mousseux » ou « poiré mousseux » que si son effervescence résulte d'une prolongation de la fermentation alcoolique.

Lorsque l'effervescence d'un cidre ou d'un poiré est produite, même partiellement, par l'addition d'acide carbonique, il n'est pas interdit d'employer dans sa dénomination le mot « mousseux », mais à la condition qu'il soit accompagné du terme « fantaisie » ou d'un qualificatif différenciant ce cidre ou poiré de ceux prévus à l'alinéa précédent, de telle façon qu'aucune confusion ne soit possible dans l'esprit de l'acheteur sur le mode de fabrication employé, la nature ou l'origine du produit.

Dans les inscriptions et marques figurant sur les récipients, le mot « mousseux » et le qualificatif qui l'accompagne ou le terme « fantaisie », doivent être imprimés en caractères identiques.

Art 6. — Dans les établissements où s'exerce le commerce de détail des cidres et poirés, il doit être apposé, d'une manière apparente, sur les récipients, emballages, casiers ou fûts, une inscription indiquant la dénomination sous laquelle le cidre ou le poiré est mis en vente.

Cette inscription n'est pas obligatoire pour les bouteilles ou récipients dans lesquels le cidre ou le poiré est emporté, séance tenante, par l'acheteur ou servi par le vendeur pour être consommé sur place.

Des inscriptions doivent être rédigées sans abréviation et disposées de façon à ne pas dissimuler la dénomination du produit.

Art. 7. — L'emploi de toute indication ou signe susceptible de créer dans l'esprit de l'acheteur une confusion sur la nature ou sur l'origine des cidres et poirés, lorsque d'après la convention ou les usages la désignation de l'origine attribuée à ces boissons devra être considérée comme la cause principale de la vente, est interdit en toute circonstance et sous quelque forme que ce soit, notamment :

1° Sur les récipient et emballages;

2° Sur les étiquettes, capsules, bouchons, cachets ou tous autres appareils de fermeture ;

3° Dans les papiers de commerce, factures, catalogues, prospectus, prix courants, enseignes, affiches, tableaux-réclames, annonces ou tout autre moyen de publicité.

Signé : A. Fallières.

CIDRE[1]

I. — Généralités

1. **Production.** — Le cidre constitue la boisson par excellence de la Normandie et de la Bretagne ; mais néanmoins sa consommation n'est pas restreintes à ces deux provinces, et elle s'étend vers le Nord en Picardie, en Seine-et-Marne et jusque dans le département de l'Aisne,

La production annuelle du cidre est excessivement variable et les limites de ces variations sont relativement beaucoup plus grandes que celles du vin. Ainsi on a pu constater pendant la période de 1896 à 1907 :

	Années	CIDRE — hectolitres	VIN — hectolitres
Moyenne de la production	(1896-1907)	16.000.000	60.000.000
Production maxima	1904	36.000.000	69.000.000
Production minima	1907	2.700.000	31.000.000

2. **Pommiers et pommes.** — Le pommier à cidre, *Pyrus Malus* (LINNÉ) appartient à la famille des Pomacées qui jadis constituait la tribu des Pomées dans la famille des Rosacées.

Le pommier vient de préférence dans les pays accidentés, à l'abri des vents froids et dans les terrains profonds, argilo-siliceux, à sous-sol perméable. Suivant l'exposition à laquelle les pommiers sont soumis, on obtiendra des cidres de qualités différentes. Toutes ces raisons font que les cidres de telle région sont généralement supérieurs à ceux d'une autre contrée moins favorisée sous le rapport du climat et du terrain, Les cidres de la Vallée d'Auge sont en général très chargés en alcool, les cidres de la Sarthe sont plus doux et l'on peut arriver, comme pour les vins, à différencier les « crus » par la dégustation.

3. **Fabrication.** — En général les pommes bien récoltées peuvent être traitées directement pour en extraire le jus ; mais en général, il est préférable de débarrasser les fruits de toutes les matières étrangères qui peuvent les souiller (feuilles, terre, boue, etc.) par un lavage préalable.

[1] **Bibliographie :**

DUJARDIN-SALLERON. — *Notice sur les Instruments de Précision.*
G. WARCOLLIER. — *Pomologie et Cidrerie.*
JACQUEMIN et ALLIOT. — *La Cidrerie Moderne.*
RIGAUX. — *Le Cidre et sa fermentation.*
GRIGNON. — *Le Cidre, propriétés, préparation, conservation, analyse.*
ALWOLD, DAVIDSON et MONCURE. — *The Chemical composition of apples and Cider.* — Washington, 1904.
ROCQUES. — *Le Cidre.*
TRUELLE. — *L'Art de reconnaitre les Fruits de pressoir*, franco 4 fr. 55.
GIRARD et DUPRÉ. — *Analyse des Matières alimentaires : Cidre*, par M. SANGLÉ-FERRIÈRE.

Les pommes sont alors traitées par différents procédés pour l'extraction du jus. Le pressurage comprend diverses opérations : les pommes sont broyées au moyen de moulins spéciaux et la pulpe obtenue est ensuite soumise à des trempages et pressurages successifs, généralement au nombre de deux ou trois, pour en retirer la presque totalité du jus qu'elle renferme.

Le procédé par diffusion est encore relativement peu employé bien qu'il donne des résultats excellents au point de vue de l'épuisement de la pulpe. L'opération se fait à froid, et on conduit la batterie d'une façon analogue à celle suivie en sucrerie pour les betteraves. Une fois le jus obtenu par l'une des méthodes précédentes, on le fait fermenter, et après différents traitements exécutés en vue de sa conservation, on peut livrer le cidre à la consommation.

II. — Matières premières

A. — Pomme

Il existe un grand nombre de variétés de pommes à cidre, mais la qualité des fruits obtenus varie, pour une même variété, avec l'exposition et le climat auxquels sont soumis le pommier, le terrain sur lequel il pousse, ainsi que les conditions météorologiques de l'année considérée.

La composition des pommes peut donc être très variable.

Voici d'après M. G. Warcollier [1] quelques-uns des résultats qu'il a obtenu au cours de ses très intéressantes recherches sur les fruits à cidre.

	Variété Joly-rouge	Variété Bédan
Poids moyen des fruits.	67 gr.	
Volume moyen »	89 cm³ 3	
Densité	0,75	
Extrait sec par litre de jus. . . .	170 gr.	
L'analyse du moût a donné par litre :		
Densité	1.067	1.071
Sucre réducteur	143 gr. 4	153 gr. 05
Tannin	2 gr. 12	3 gr. 11
Mucilage	7 gr. 99	7 gr. 91
Acidité (en acide sulfurique) . . .	1 gr. 85	2 gr. 45

D'autre part l'Association française pomologique a dressé le tableau suivant qui donne d'utiles renseignements sur les meilleures variétés de pommes.

[1] *Encyclopédie agricole* : Pomologie et Cidrerie. G. Warcollier. — Voir également dans ce livre le tableau donnant la composition moyenne d'un grand nombre de variétés de pommes à cidre.

Composition maxima, minima et moyenne de quelques variétés recommandées par l'Association française pomologique

Variétés	Nombre d'analyses		Densité	Par litre de moût en grammes: Sucre total	Acide	Tannin	Matières pectiques	Epoque de maturité
Blanc-Mollet. . .	13	Maxima	1,0740	167,1	9,70	5,64	21,0	1re saison.
		Minima	1,0550	93,0	0,70	0,65	2,0	
		Moyenne	1,0637	134,8	2,40	2,97	6,2	
Reine des Hâtives	10	Maxima	1,0820	190,0	8,30	4,15	10,0	1re saison.
		Minima	1,0510	93,0	0,44	1,40	2,5	
		Moyenne	1,0619	130,6	2,88	2,54	5,1	
Saint Laurent . .	21	Maxima	1,1330	243,1	7,30	6,99	19,7	1re et 2e saisons
		Minima	1,0610	126,3	0,90	0,96	0,4	
		Moyenne	1,0800	165,1	2,76	2,44	7,4	
Bramtot	58	Maxima	1,1314	263,5	9,60	10,55	10,9	2e saison.
		Minima	1,0500	94,1	0,85	1,33	0,1	
		Moyenne	1,0890	190,5	2,19	5,29	3,5	
Osmont	3	Maxima	1,0690	149,2	3,70	3,00	16,5	2e saison.
		Minima	1,0630	129,0	3,10	2,45	6,2	
		Moyenne	1,0660	141,9	3,30	2,66	10,4	
Doux Normandie.	10	Maxima	1,1010	183,2	3,85	2,10	11,2	2e et 3e saisons.
		Minima	1,0530	112,7	0,80	0,61	1,7	
		Moyenne	1,0739	148,0	1,86	1,19	5,1	
Rousse de l'Orne.	17	Maxima	1,1050	240,0	8,10	3,95	14,5	3e saison.
		Minima	1,0580	108,1	1,05	0,45	»	
		Moyenne	1,0808	171,9	2,82	2,00	6,1	
Ambrette.	8	Maxima	1,0860	190,0	5,20	3,02	6,8	3e saison.
		Minima	1,0610	123,4	0,79	0,70	1,0	
		Moyenne	1,0695	154,8	1,77	1,65	3,1	
Argile	31	Maxima	1,0880	194,5	4,80	5,24	17,1	3e saison.
		Minima	1,0600	126,1	0,64	0,51	0,2	
		Moyenne	1,0725	157,6	1,77	1,76	8,5	
Bedan	75	Maxima	1,0936	219,4	3,97	8,25	17,1	3e saison.
		Minima	1,0470	106,8	0,15	0,08	0,2	
		Moyenne	1,0685	148,9	1,40	1,96	6,2	
Doux Geslin . . .	33	Maxima	1,1070	216,0	7,40	8,66	16,0	3e saison.
		Minima	1,0530	108,0	0,79	0,91	1,2	
		Moyenne	1,0791	166,0	2,33	4,07	4,6	

1. **Aspect extérieur des pommes.** — En dehors de la qualité générale d'un lot dans lequel on ne doit pas rencontrer par exemple de pommes pourries, gelées et autres substances étrangères, l'aspect extérieur d'un fruit, au point de vue de la coloration, de la forme, etc., donne de précieuses indications sur sa qualité, sur la variété à laquelle il appartient, ainsi que divers renseignements spéciaux que le praticien peut arriver à déceler.

Au sujet de cet aspect extérieur des pommes, nous citerons le passage suivant du livre de M. Truelle[1] :

« A un épiderme jaune correspondent généralement une densité et une richesse saccharine élevées, un parfum fort et pénétrant.

« A un épiderme rouge, une densité et une richesse saccharine moyennes, un parfum suave.

« A un épiderme gris roux, une densité et une richesse saccharine supérieures, très peu de parfum.

« En outre, quel que soit son coloris, tout fruit dont l'épiderme est lisse et luisant est généralement plus aqueux et plus parfumé que celui dont l'épiderme est rugueux.

« D'où il résulte que les fruits les plus sucrés sont gris roux, les plus parfumés, rouges, et que les jaunes participent de la moyenne de ces différentes qualités. »

2. **Maturité.** — Il est en général préférable de n'employer les pommes à la fabrication du cidre que lorsqu'elles sont mûres ; elles produisent alors une quantité maxima de jus qui est lui-même excessivement riche en sucre. Suivant les variétés de pommes, la maturité a lieu sur l'arbre même ou bien elle ne se produit qu'au bout d'un certain temps de conservation ; c'est ainsi qu'on a les variétés de 1re, 2e et 3e saison.

La maturité se reconnaît à ce que les pommes ont une chair molle et juteuse, dans laquelle une légère pression des doigts en laisse facilement l'empreine ; l'épiderme commence à se sécher et à se rider. Au fur et à mesure que la maturation s'avance, l'épiderme se ride de plus en plus et le fruit lui-même suivant les conditions de sa conservation, arrive à se dessécher et à perdre ainsi de sa qualité.

3. **Rendement en « pur jus ».** — Pour la détermination du rendement en jus des pommes ainsi que pour la prise de la densité du jus extrait, on prélève tout d'abord un échantillon moyen d'un kilogramme environ qu'on peut effectuer, soit en ne prenant pour chaque variété à essayer que des pommes de grosseur moyenne, soit en opérant de la façon suivante :

On prélève sur le lot cinquante pommes qu'on range à la suite l'une de l'autre par ordre de grosseur, et successivement dans un sens et dans l'autre, à partir des numéros 25 et 26, on sortira les fruits de trois en trois jusqu'à ce qu'on obtienne un poids voisin de 1 kgr. Par exemple on prélèvera, dans l'ordre, les pommes placées aux numéros suivants : 25, 26, 22, 29, 19, 32, 16, 35, etc.

[1] TRUELLE, *L'art de reconnaître les fruits de pressoir.*

La prise d'échantillon étant terminée, on passe les pommes, dont on a déterminé exactement le poids, dans un broyeur-presse de laboratoire (fig. 274) qui permet de broyer les pommes et d'extraire le jus de la pulpe obtenue.

Cet appareil se compose d'un petit broyeur à lames, accompagné d'une presse placée sur le même bâti. La trémie du broyeur peut contenir les quelques pommes nécessaires à l'exécution d'un essai. Pour opérer, on prend la cuve de la presse que l'on place avec sa claie intérieure sous le broyeur ; on verse les quelques fruits dans la trémie et on les broie ; ils tombent broyés directement dans la petite claie métallique, on met ensuite le tout sous le plateau de la petite presse, on comprime et on obtient le jus qu'on recueille dans une éprouvette graduée. Le nombre de centimètres cubes lus est rapporté à 100 kgr. de fruits et exprimé en litres. En



Fig. 274. — Broyeur-presse de laboratoire.

général ce nombre est plus faible que celui obtenu au cours de fabrication, surtout si l'on emploie les presses ordinaires à simple vis. Lorsque la pulpe est passée dans une presse à double vis, la proportion de jus extrait est sensiblement égale au rendement industriel.

4. **Densité du jus.** — Comme on peut s'en rendre compte par les tableaux précédents, la densité des pommes est assez variable ; mais si la densité des fruits a souvent son importance, il ne faut pas oublier qu'au point de vue de la production du cidre, on peut obtenir un produit excellent avec des pommes à faible densité, tandis qu'au contraire des fruits donnant une densité de jus très élevée peuvent fournir une boisson de qualité inférieure.

Quoiqu'il en soit, la détermination de la densité du jus donne souvent des renseignements utiles. On opère comme suit : sur le jus qui a servi à la détermination du rendement en pur jus, on prend la densité, soit de

préférence, à 15° C., soit à une température très voisine qu'on déterminera au moyen du thermomètre.

On pourra au moyen de la table de M. Le Chartier, déduire d'après la densité obtenue, à la fois le poids de sucre et la quantité théorique d'alcool qu'il sera possible de produire.

Pour l'interprétation des résultats fournis par la prise de la densité, on peut s'en rapporter, dans une certaine mesure, au tableau suivant dressé par M. Truelle.

Densité du jus.	Qualité des fruits.
1.047 à 1.056	fruits médiocres.
1.057 à 1.064	moyens.
1.065 à 1.069	bons.
1.070 à 1.079	très bons.
1.080 à 1.089	excellents.
1.090 et plus	fruits d'élite.

Pomivalorimètre de M. Truelle. — M. Truelle a fait construire une sorte de densimètre spécialement destiné à la cidrerie, qui porte sur sa tige d'un côté les indications densimétriques du mustimètre de Dujardin, et de l'autre une graduation basée sur la classification précédente.

5. **Acidité**. — Pour déterminer l'acidité des jus de pommes : Prélever 5 cm³ de jus au moyen d'un pipette, les placer dans un verre à fond plat, ajouter quelques gouttes de phtaléine du phénol et titrer avec une solution de soude N/20. Le nombre de centimètres cubes employés pour la saturation, multiplié par 0,49, donne l'acidité exprimée en SO^4H^2 par litre.

B. — Eau

L'emploi de l'eau a une importance très grande dans la fabrication du cidre et le fabricant doit y apporter tous ses soins. Dans la plupart des petites cidreries, on se sert en général d'une eau quelconque et quelquefois même les eaux des mares, contenant une grande quantité de matières organiques, semblent avoir la préférence. C'est là une erreur absolue contre laquelle il faut lutter, non seulement au point de vue de la bonne marche de la fermentation, mais encore et surtout en ce qui concerne la transmission des microbes pathogènes dans un liquide qui est employé ultérieurement comme boisson.

Il est donc préférable d'employer, soit les eaux de pluie lorsque les citernes sont tenues dans un grand état de propreté, soit les eaux de puits qui ne sont pas trop dures et surtout pas trop séléniteuses, soit encore les eaux de sources qui, comme les précédentes, ne doivent présenter ni mauvais goût ni mauvaise odeur, être claires et suffisamment aérées. La plupart de ces qualités peuvent être décelées facilement par un examen organoleptique et l'on sait d'autre part que les eaux « dures » cuisent difficilement les légumes. En ce qui concerne l'analyse complète de l'eau, voir au chapitre « Bière » page 497 les méthodes données par MM. Vogel et Bleisch.

TABLE

d'après M. Lechartier

Densité	Poids du sucre par litre de jus (en grammes)	Titre correspondant en alcool (en grammes)	Densité	Poids du sucre par litre de jus (en grammes)	Titre correspondant en alcool (en grammes)
1,100	207	12,4	1,052	111	6,7
1,099	206	12,4	1,051	109	6,5
1,098	205	12,3	1,050	106	6,4
1,097	204	12,2	1,049	104	6,2
1,096	202	12,1	1,048	102	6,1
1,095	201	12,1	1,047	100	6,0
1,094	199	12,0	1,046	98	5,8
1,093	198	11,9	1,045	95	5,7
1,092	196	11,8	1,044	93	5,6
1,091	195	11,7	1,043	91	5,5
1,090	193	11,6	1,042	88	5,3
1,089	191	11,5	1,041	86	5,2
1,088	188	11,3	1,040	84	5,0
1,087	186	11,2	1,039	82	4,9
1,086	184	11,0	1,038	80	4,8
1,085	182	10,9	1,037	78	4,7
1,084	180	10,8	1,036	76	4,5
1,083	178	10,7	1,035	74	4,4
1,082	175	10,5	1,034	72	4,3
1,081	173	10,4	1,033	70	4,2
1,080	171	10,3	1,032	68	4,1
1,079	169	10,1	1,031	66	4,0
1,078	167	10,0	1,030	63	3,8
1,077	165	9,9	1,029	61	3,7
1,076	163	9,8	1,028	59	3,5
1,075	160	9,6	1,027	57	3,4
1,074	158	9,5	1,026	55	3,3
1,073	156	9,4	1,025	53	3,2
1,072	154	9,2	1,024	51	3,0
1,071	152	9,1	1,023	49	2,9
1,070	150	9,0	1,022	47	2,8
1,069	148	8,9	1,021	45	2,7
1,068	146	8,8	1,020	42	2,5
1,067	144	8,6	1,019	40	2,3
1,066	142	8,5	1,018	38	2,2
1,065	140	8,4	1,017	36	2,1
1,064	138	8,3	1,016	34	2,0
1,063	136	8,2	1,015	32	1,9
1,062	134	8,0	1,014	29	1,7
1,061	131	7,9	1,013	27	1,6
1,060	129	7,7	1,012	25	1,5
1,059	127	7,6	1,011	23	1,4
1,058	125	7,5	1,010	21	1,3
1,057	123	7,4	1,009	19	1,2
1,056	120	7,2	1,008	17	1,0
1,055	118	7,1	1,007	15	0,9
1,054	117	7,0	1,006	13	0,8
1,053	114	6,8	1,005	10	0,6

III. — Fabrication

Dans la fabrication du cidre, le contrôle chimique n'a pas pris jusqu'ici beaucoup d'extension ; on se contente en général de suivre simplement la préparation du moût et la fermentation au moyen du densimètre.

1. *Moût.* — Dans le procédé de préparation du moût par pressurage, on prend en général la densité des liquides obtenus successivement. Cette densité varie suivant la qualité des pommes, la nature du pressoir et la quantité d'eau ajoutée pour le trempage : si nous prenons des chiffres moyens, nous pourrons dire que le cidre pur jus de première pression donnera environ 1060 de densité, celui de deuxième pression 1030 et celui de troisième pression 1015. Si l'on effectue des pressurages ultérieurs, on arrive à obtenir des jus marquant 1005 au densimètre ; ces jus qui prennent le nom de petites eaux ne sont pas soumis à la fermentation, mais sont employés en général au trempage du marc de première pression.

Dans les cidreries qui emploient le système de la diffusion, on contrôle la régularité de l'opération en prenant la densité du moût à chaque diffuseur.

2. *Fermentation.* — On suit en général la marche de la fermentation en déterminant à des intervalles différents la densité du moût qui fermente, ce qui permet de se rendre compte, dans une certaine mesure, de la transformation du sucre en alcool. Les renseignements fournis par la densité, permettent de suivre en pratique les progrès de la fermentation, car les résultats, pour une même fabrique, sont toujours à peu près comparatifs ; mais si l'on désire connaître exactement la teneur en sucre et en alcool d'un moût à un moment quelconque de sa fermentation, il est absolument nécessaire d'opérer le dosage de ces deux produits ; le premier s'effectue par distillation soit au moyen des alambics ou ébulliomètre Dujardin-Salleron (fig. 247 et 249) soit à l'aide de l'ébullioscope Malligand (fig. 248), et le second par réduction de la liqueur de Fehling en opérant volumétriquement ou gravimétriquement.

On trouvera au chapitre « Vin » tous les détails nécessaires pour effectuer ces dosages (page 589).

La détermination de l'acidité s'effectue comme il a été dit pour le jus de pommes page 728.

En plus de ces déterminations chimiques, il est bon en général de suivre la température de la fermentation ; ce contrôle s'effectue au moyen de simples thermomètres dont il existe des modèles de formes diverses. Nos lecteurs trouveront également dans le chapitre précédent (page 567 et 568), quelques-uns des modèles les plus pratiques.

On peut aussi suivre la fermentation au moyen du microscope et cela principalement dans les cas de fermentation anormale ; on vérifie ainsi la pureté de la levure et on peut constater s'il s'est produit un développement exagéré de levures étrangères.

IV. — Produit.

Cidre

Méthodes d'analyse[1]

Alcool. — *Dosage par distillation*. — « Dans une fiole jaugée on mesure 200 cm³ de cidre à une température aussi voisine que posssible de 15°. On verse le cidre dans le ballon d'un appareil distillatoire relié à un réfrigérant. On neutralise par addition d'une petite quantité de soude, si c'est nécessaire ; on ajoute un peu de poudre de pierre ponce, puis on distille. La réfrigération doit être suffisante pour que le liquide condensé s'écoule à une température aussi voisine que possible de 15°. »

« A l'extrémité du tube du réfrigérant on adapte, au moyen d'un tube de caoutchouc, un tube de verre qui plonge jusqu'au centre d'un ballon jaugé de 200 cm³ destiné à recueillir le distillat. On arrête la distillation quand on a recueilli les deux tiers environ du contenu du ballon. On amène le ballon et son contenu à une température aussi voisine que possible de 15°, on complète le volume à 200 cm³ et, après agitation, on prend la température et le degré alcoolique avec un alcoomètre soigneusement vérifié ; on fait la correction. »

Alcool en puissance[2]. — Le cidre peut également renfermer du sucre non fermenté, susceptible de produire de l'alcool et l'on sait que 17 gr. de sucre peuvent donner approximativement 1° d'alcool par litre de cidre.

Le procédé dit par réduction s'effectue comme suit d'après Dujardin : si on laisse refroidir le résidu réduit contenu dans la chaudière de l'alambic Dujardin-Salleron après avoir éliminé l'alcool pour le doser par distillation, et qu'on le verse dans l'éprouvette qui a servi à mesurer préalablement le cidre, on aura aussi dans ce résidu le sucre contenu dans le cidre et on pourra approximativement le doser. Pour cela on complète exactement avec de l'eau le volume de l'éprouvette pour l'amener à celui qu'occupait le cidre en nature avant de le verser dans la chaudière ; on agite et on a ainsi dans l'éprouvette le sucre et les matières extractives du cidre. On plonge un densimètre sensible dans ce liquide et plus le résidu sera sucré, plus le densimètre indiquera un degré élevé. Si l'on trouve par exemple que le liquide sucré contient 34 gr. de sucre par litre, on pourra en déduire que le cidre renferme encore en puissance $34/17 = 2°$ d'alcool. Ce procédé est approximatif mais néanmoins suffisant.

Le règlement officiel insiste sur la déduction du sucre de la richesse extractive car le sucre étant appelé à disparaître par la fermentation on ne saurait le considérer comme de l'extrait sec.

[1] Les méthodes officielles sont entre guillemets.
[2] Dujardin, *Le cidre et le poiré*, janvier 1910.

Extrait dans le vide[1]. — « Dans une capsule cylindrique de verre à fond bien plat et à bords rodés, mesurant 70 mm. de diamètre sur 25 mm. de hauteur, on fait couler au moyen d'une pipette à deux traits 5 cm³ de cidre. On place la ou les capsules dans une cloche à vide, dans une position bien horizontale. Dans la cloche on met un vase cylindrique à fond plat ayant une surface au moins double de celle de la ou des capsules et dans laquelle on met de l'acide sulfurique à 66° Baumé sur une hauteur de 6 à 7 mm. On fait le vide dans la cloche et l'on abandonne le tout pendant quatre jours à une température voisine de 15° degrés. On pèse alors l'extrait, après avoir recouvert la capsule d'une plaque de verre tarée. On déduit du poids trouvé le poids d'extrait par litre de cidre. »

Sucre réducteur. — « 100 cm³ de cidre, placés dans un ballon jaugé de 100-110 cm³, sont saturés au moyen de bicarbonate de soude en poudre, puis additionnés d'un peu de solution de sous-acétate de plomb à 10 o/o, en évitant d'ajouter un excès de ce réactif. On amène à 110 cm³, on agite et l'on filtre ; on ajoute dans le liquide filtré un peu de bicarbonate de soude, on agite et l'on filtre. Si le liquide ainsi obtenu n'était pas suffisamment décoloré, on ajouterait une pincée de noir décolorant pour achever la décoloration. On agite, on laisse en contact pendant un quart d'heure environ, puis on filtre. »

« Pour faire le dosage on emploie 5 cm³ de liqueur de Fehling (correspondant à 0 gr. 025 de glucose). Si le volume de cidre décoloré nécessaire pour obtenir la réduction est inférieur à 5 cm³, on étend le liquide d'une quantité connue et de manière qu'il faille en employer entre 5 à 10 cm³. »

« On calcule en glucose le pouvoir réducteur observé qu'on ramène par le calcul à 1 litre de cidre. »

Saccharose et dextrine. — « Si le cidre présente un pouvoir rotatoire droit notable, il y a lieu de rechercher le saccharose et la dextrine. Dans ce but, on mesure, dans un ballon jaugé de 100-110 cm³, 100 cm³ de cidre, on ajoute 2 cm³ et demi d'acide chlorhydrique à 10 o/o, on agite et l'on plonge le mélange dans un bain-marie bouillant pendant cinq minutes. On laisse refroidir et l'on effectue un nouveau dosage au moyen de la liqueur de Fehling en opérant comme ci-dessus. La différence entre ce dosage et le précédent, multipliée par 0,95, donne le saccharose. Si l'on n'a pas trouvé de saccharose, on examine au polarimètre ; on conclura à la présence probable de dextrine si le pouvoir rotatoire dextrogyre n'a pas sensiblement diminué. »

Essai polarimétrique. — « On examine au polarimètre, dans un tube de 20 cm., le liquide décoloré, avant son utilisation pour le dosage du sucre. Le résultat est exprimé en degrés polarimétriques et fractions centésimales de degré. »

Extrait non-sucre. — « S'obtient en retranchant de l'extrait la somme du sucre réducteur et du saccharose. Si le cidre examiné renferme plus de 10 gr. de sucres, il faut éliminer la majeure partie de ceux-ci par fer-

[1] Le dosage officiel de l'extrait sec se fait actuellement à 100° (*Journal officiel* du 22 avril 1908).

mentation. Pour cela, on ajoute au cidre une très petite quantité de levure et on place à l'étuve à 25-28° pendant quelques jours. On effectue sur le cidre refermenté une nouvelle détermination de l'extrait et des sucres, et ce sont ces résultats qu'on utilise pour calculer le non-sucre. »

Acidité totale. — « On peut employer l'un des trois procédés suivants :

1° On mesure 5 cm^3 de cidre au moyen d'une pipette à deux traits ; on les place dans un vase de verre à fond plat de 7 cm. de diamètre ; on amène à 80° environ en plaçant pendant un instant sur le bain-marie, de manière à chasser CO^2, on laisse refroidir et l'on ajoute 5 gouttes de solution alcoolique de phénol-phtaléine à 1 o/o, puis on verse de la soude N/20 placée dans une burette. On a soin de placer le vase de verre au-dessus d'une feuille de papier blanc et à une distance de quelques centimètres. En se plaçant en face de la lumière, on saisit ainsi très facilement les variations de la couleur du liquide. On verse la soude goutte à goutte et en agitant. On observe le virage de la couleur du cidre qui se produit avant la saturation complète. Lorsque celle-ci est terminée, la dernière goutte de soude que l'on ajoute donne une coloration rose qui ne disparaît pas par l'agitation du liquide. »

« Soit *n* le nombre de centimètres cubes de liqueur alcaline employés : $n \times 0{,}49$ donne l'acidité totale exprimée en SO^4H^2 par litre. »

« 2° On se sert, comme indicateur, de papier sensible de tournesol, en procédant par essais à la touche. »

« 3° Au lieu de liqueur titrée de soude, on emploie l'eau de chaux titrée, sans ajouter d'indicateur, la neutralisation est indiquée par l'apparition d'un trouble et de flocons foncés qui se rassemblent très vite. »

Acidité fixe. — « On utilise l'extrait dans le vide. On ajoute à celui-ci 5 cm^3 d'eau environ ; on porte le vase à une douce chaleur et, quand la dissolution de l'extrait est entièrement obtenue, on effectue le titrage comme ci-dessus. »

Acidité volatile. — « En soustrayant l'acidité fixe de l'acidité totale, on obtient l'acidité volatile.

Acide tartrique total. — « Au moyen d'une pipette à 2 traits, on mesure 20 cm^3 de cidre qu'on place dans une fiole conique à fond plat de 250 cm^3 ; on ajoute 1 cm^3 d'une solution de bromure de potassium à 10 o/o et 40 cm^3 d'un mélange à volumes égaux d'éther à 65° et d'alcool à 90°, on bouche la fiole, on agite et on laisse la fiole au repos pendant 3 jours à la température ordinaire. Au bout de ce temps on décante le liquide sur un petit filtre sans plis, on lave la fiole et le filtre avec une petite quantité de mélange éthéro-alcoolique, puis on introduit le filtre dans la fiole ; on ajoute environ 40 cm^3 d'eau tiède pour redissoudre le précipité de tartre qui est resté pour la plus grande partie adhérent aux parois de la fiole cônique. On maintient pendant quelques instants à une douce chaleur, puis, quand la dissolution est opérée entièrement, on ajoute 1 cm^3 d'une solution alcoolique de phénolphtaléine à 1 o/o, et l'on titre l'acidité au moyen d'une solution N/20 de soude caustique. Soit *n*

le nombre de centimètres cubes de cette solution nécessaire pour obtenir la saturation :

$$(n \times 0{,}47) + 0{,}2$$

donnera la teneur en tartre correspondant à l'acide tartrique total par litre de cidre. »

Cendres. — « Dans une capsule de platine à fond plat, de 7 cm. de diamètre, on évapore 25 ou 50 cm³ de cidre. On chauffe le résidu à une température modérée environ une demi-heure sur une plaque de terre réfractaire. L'extrait est ainsi carbonisé entièrement et n'émet plus de vapeurs. On place alors la capsule dans le moufle, qui ne doit être porté qu'au rouge naissant ; quand l'incinération est complète on laisse refroidir la capsule dans un exsiccateur et l'on pèse rapidement. Si l'incinération ne s'effectue pas facilement, on laisse refroidir la capsule, on humecte les cendres encore charbonneuses avec quelques centimètres cubes d'eau, on dessèche et l'on chauffe à nouveau au rouge naissant. On répète au besoin cette opération jusqu'à disparition de tout résidu charbonneux. »

« *Alcalinité des cendres.* — Reprendre les cendres par l'eau ; filtrer, et, dans la liqueur filtrée, déterminer l'alcalinité au moyen de l'acide sulfurique décinormal en employant l'orangé comme indicateur. Evaluer l'alcalinité en K^2CO^3. Soit *n* le nombre de centimètres cubes de liqueur acide employée, l'alcalinité en K^2CO^3 est de $n \times 0{,}2764$ par litre. »

« *Bimalate de potasse.* — En multipliant le résultat précédent par 2,48 on obtiendra un chiffre que l'on inscrira, dans le bulletin d'analyse, sous la rubrique : « alcalinité exprimée en bimalate de potasse ».

« **Acide citrique** (Procédé Denigès). — On additionne 10 cm³ de cidre de 1 gr. environ de bioxyde de plomb, on agite, puis on ajoute 2 cm³ d'une solution de sulfate de mercure [1], on agite de nouveau et l'on filtre. On place dans un tube à essai 5 à 6 cm³ de liqueur filtrée ; on porte à l'ébullition et l'on ajoute une goutte de solution de permanganate de potasse à 1 o/o ; après décoloration, on ajoute une autre goutte de caméléon, et ainsi de suite, jusqu'à 10 gouttes. »

« A la dose de 0 gr. 10 par litre le trouble est nettement accusé ; il est accompagné d'un précipité floconneux à partir de 0 gr. 40 par litre. »

« Quand on constate la présence de l'acide citrique, on fait des essais comparatifs avec des solutions à titre connu d'acide citrique pour obtenir une évaluation de cet acide. »

« **Antiseptiques** (*acide salicylique, acide borique, acide fluorhydrique, saccharine*). — Voir Post et Neumann, tome II, fascicule II, p. 479 et suivantes. »

« **Acide sulfureux.** — *A. Essai préliminaire.* — Dans un matras de 200 cm³ environ de capacité, on introduit 25 cm³ d'une solution de potasse

[1] Pour obtenir cette solution, prendre :

Oxyde de mercure	5 gr.
SO^4H^2 concentré	20 cc.
Eau	100

caustique à 56 gr. par litre, puis 50 cm^3 de cidre. On bouche le matras ; on agite pour mélanger le cidre et la solution alcaline, et on laisse agir à froid pendant quinze minutes. Cette partie de l'opération a pour but de détruire des combinaisons que l'acide sulfureux a contractées avec les substances aldéhydiques du cidre et de faire passer cet acide à l'état de sulfite de potasse. On ajoute ensuite 10 cm^3 d'acide sulfurique dilué (un volume d'acide sulfurique à 66° B. pour deux volumes d'eau), un peu de solution amidonnée, puis on titre au moyen de la liqueur d'iode N/50. »

« Soit *n* le nombre de centimètres cubes de liqueur d'iode employé, $n \times 0{,}0128$ donnera la proportion d'acide sulfureux total (libre et combiné) en grammes par litre. »

« *B. Dosage.* — Si l'essai préliminaire indique une quantité d'acide sulfureux supérieur à 300 mgr. par litre, on opérera le dosage de la manière suivante : »

« On se sert d'un appareil formé d'un ballon de 400 cm^3 environ fermé par un bouchon de caoutchouc à deux ouvertures. Dans l'une s'engage un tube qui plonge au fond du ballon et qui est relié à un appareil producteur d'acide carbonique. L'autre ouverture est munie d'un tube de dégagement relié à un tube de PÉLIGOT, dont chaque boule doit avoir une contenance de 100 cm^3 environ. On chasse d'abord l'air de l'appareil en y faisant passer un courant de CO^2. On introduit dans le tube de PÉLIGOT 30 à 50 cm^3 de solution d'iode (5 gr. d'iode et 7 gr. 5 d'iodure de potassium par litre). On soulève le bouchon du ballon et, sans interrompre le courant de CO^2, on y introduit 100 cm^3 de cidre et 5 cm^3 d'acide phosphorique à 60° BAUMÉ, on referme le ballon et, au bout de quelque temps on chauffe le cidre toujours en faisant passer CO^2, jusqu'à ce que la moitié environ du cidre ait distillé dans le tube à boules. Il est bon de plonger celui-ci dans un vase contenant de l'eau froide. On verse le contenu du tube de PÉLIGOT, qui doit renfermer encore de l'iode libre, dans un vase à précipité et l'on y dose l'acide sulfurique par la méthode ordinaire.

« Le poids du sulfate de baryte multiplié par 2,7468 donne la proportion de SO^2 par litre. »

Matières pectiques. — Evaporer 100 cm^3 de cidre jusqu'à les réduire au dixième de leur volume environ et précipiter les matières pectiques en ajoutant 60 cm^3 d'alcool à 90°, laisser reposer, décanter et redissoudre le précipité avec un peu d'eau. On traite à nouveau par un excès d'alcool, on filtre sur filtre taré, on dessèche avec précaution jusqu'à 100° en augmentant graduellement la température et on pèse. D'après WARCOLLIER il est préférable de calciner ensuite le filtre et de déduire le poids des cendres du poids primitivement obtenu pour les matières pectiques.

Tannin (Procédé J. PI). — Préparation des réactifs nécessaires :

Solution d'acétate de zinc. — Dissoudre 4 gr. 50 d'acétate de zinc cristallisé dans de l'eau distillée, ajouter de l'ammoniaque jusqu'à dissolution du précipité formé et compléter à 200 cm^3 avec de l'eau.

Solution de permanganate de potasse. — Dissoudre 0 gr. 558 de per-

manganate de potasse cristallisé dans un peu d'eau et étendre à 1000 cm^3.

Solution sulfurique d'indigo. — Dissoudre 1 gr. 50 d'indigotine sublimée dans 15 cm^3 d'acide sulfurique pur. Après un contact de quelques jours, compléter cette solution à 1000 cm^3 (1 cm^3 = 1 mgr. de tannin pur).

Une fois la préparation de ces solutions terminée, il faut titrer la solution de permanganate en opérant comme suit : On introduit dans un grand vase à précipité 10 cm^3 de la solution d'indigo et 10 cm^3 d'acide sulfurique pur auxquels on ajoute la quantité suffisante d'eau distillée pour faire un litre ; le titrage se fait avec la solution de permanganate placée dans une burette, sur la totalité du liquide ainsi préparé et jusqu'à l'obtention d'une coloration jaune. Le titre de la solution est représenté par le nombre de centimètres cubes employés. Le dosage s'effectue alors de la façon suivante :

Evaporer au bain-marie, dans une capsule en porcelaine, le mélange de 10 cm^3 de cidre et 5 cm^3 d'acétate de zinc ; ajouter de l'eau bouillante, filtrer le précipité de tannate de zinc, le laver à l'eau chaude, le redissoudre avec de l'acide sulfurique dilué (à 1 o/o en volume) et titrer cette dernière solution au moyen de permanganate dont on a déterminé le titre précédemment. Une simple proportion permet de déduire la teneur du cidre en tannin.

Mouillage. — La presque totalité du cidre consommé a subi pendant la fabrication un mouillage plus ou moins considérable, et on ne rencontre que très rarement du cidre pur jus. La recherche du mouillage n'a donc ici qu'un intérêt relatif puisqu'on arrive à mettre en vente des cidres mouillés à plus de 50 o/o.

Le dosage de l'extrait sec, de l'alcool, du sucre, de l'alcalinité, des acidités fixe et volatile ainsi que des matières minérales pourront fournir d'utiles renseignements pour caractériser le mouillage. Jusqu'à présent il n'y a pas de règle absolument établie.

M. SANGLÉ-FERRIÈRE[1] a donné pour les liquides considérés comme cidre les limites suivantes :

Alcool o/o cm^3	3°
Extrait à 100° par litre	18.0
Cendres	1.7

Si le cidre présente pour les dosages précédents des teneurs inférieures à ces limites, il ne doit être considéré que comme boisson.

Dans le cas où la fermentation du cidre ne serait pas complète, il faut déterminer par le calcul l'alcool que pourrait produire le sucre restant.

Pour cela, il faut diviser par 1,58 la quantité de sucre supérieure à 1 gr. La somme de l'alcool existant et de l'alcool ainsi calculé donne la quantité d'alcool qu'une fermentation complète aurait produite. On retranche également la quantité de sucre transformé en alcool.

[1] Charles GIRARD et DUPRÉ. — *Analyse des matières alimentaires.*

S'il y a beaucoup d'acide acétique, il faudra ajouter à l'alcool total, l'alcool disparu par acétification qu'on détermine en multipliant l'acide acétique par 0,969.

Vinage. — Il n'y a également aucune règle pour reconnaître le vinage d'un cidre.

Ce vinage peut être effectué, soit en ajoutant directement de l'alcool au cidre, soit en ajoutant du sucre au moût avant la fermentation.

Dans un cidre soumis au vinage, la proportion d'alcool est relativement plus élevée que celle des autres éléments.

Sucrage. — On peut reconnaître le sucrage dans les cidres en employant la méthode de G. WARCOLLIER [1] décrites dans les *Annales des falsifications.*

« Les pommes à cidre à maturité renferment, comme l'ont établi les recherches de BUIGNET, BEHREND, KULISCH, LINDET, trois sucres : saccharose, glucose, lévulose.

Les proportions des trois sucres sont variables.

Le saccharose représente environ 5 à 39 o/o du sucre total.

Le glucose et le lévulose n'existent pas dans le mélange en quantités égales.

Le lévulose prédomine sur le glucose. En effet, le pouvoir rotatoire du sucre réducteur (glucose + lévulose) dans le moût de pommes est voisin de — 70° (BUIGNET, BEHREND, KULISCH, LINDET) et est à peu près constant avec les différentes variétés de pommes étudiées.

Toutefois LINDET a vu qu'il diminuait pendant la maturation des pommes et qu'il pouvait descendre jusqu'à — 58°.

De l'ensemble des recherches poursuivies à la station pomologique de Caen, il résulte que dans les moûts de pommes à cidre françaises, le rapport $\frac{\text{glucose}}{\text{lévulose}}$ est compris entre 0,09 et 0,36.

Le rapport 0,09 correspond à un pouvoir rotatoire du sucre réducteur égal à — 80°, et ce sucre réducteur est constitué par 9 o/o de glucose et 91 o/o de lévulose.

Le rapport 0,36 correspond à un pouvoir rotatoire du sucre réducteur égal à — 54°5 et ce sucre réducteur est constitué par 26.5 o/o de glucose et 73.5 o/o de lévulose.

En résumé, dans les moûts, le lévulose est donc en quantités 2.8 à 10 fois plus grandes que le glucose.

Ceci établi, voyons maintenant de quelle manière, pendant la fermentation, les trois sucres, saccharose, glucose, lévulose, vont disparaître pour être transformés en alcool et acide carbonique.

Saccharose. — L'inversion du saccharose se fait dans le moût grâce à la sucrase sécrétée par la levure. J'ai montré en effet (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 6 *mai* 1907), que le moût de pommes lui-même ne renfermait pas de sucrase.

J'ai établi ensuite les points suivants : 1° l'inversion du saccharose dans

[1] *Annales des falsifications.* Deuxième année, n° 12.

le cidre est toujours amenée par la sucrase de la levure ; 2° la sucrase diffuse dans le moût et se conserve plus ou moins longtemps dans le cidre; 3° l'action de la sucrase est beaucoup plus rapide que ne l'exigent les besoins de la levure. Le saccharose est inverti bien avant que les sucres existant primitivement dans le milieu soient complètement transformés en alcool et acide carbonique.

C'est ainsi que dans les cidres non complètement fermentés, mais encore sucrés, on ne trouve qu'une faible quantité de saccharose et toujours inférieure à 40 o/o du sucre total.

Glucose-Lévulose. — Voyons comment le glucose et le lévulose vont être détruits par la levure.

Le lévulose qui dans les moûts, était en quantités de 2,8 à 10 fois plus grandes que le glucose, reste aussi dans les cidres en proportion beaucoup plus élevée.

Les nombreuses analyses faites à la station, me permettent d'affirmer que dans les cidres naturels le ***rapport*** $\frac{\text{glucose}}{\text{lévulose}}$ ***reste toujours compris entre*** **0,4 *et* 0,0 *lorsque les cidres renferment encore au moins dix grammes de sucre total par litre*.**

Le rapport peut devenir égal à *zéro*, car dans de nombreux cas, tout le glucose disparaît et il ne reste dans les cidres que du lévulose pur comme sucre fermentescible, accompagné de saccharose si les cidres sont encore très sucrés.

Dans les cidres renfermant moins de 10 gr. de sucre total par litre, le rapport $\frac{\text{glucose}}{\text{lévulose}}$ peut parfois devenir plus grand que 0,4, mais nous n'avons pas à examiner ce cas particulier, puisque cette note a pour but unique l'étude des cidres doux, c'est-à-dire des cidres renfermant au moins 10 gr. de sucre par litre.

Conclusions des recherches précédentes.

1° Dans les cidres naturels encore doux, c'est-à-dire renfermant entre 60 et 10 gr. de sucre total par litre, le rapport $\frac{\text{glucose}}{\text{lévulose}}$ est plus petit que 0,4 : en un mot il y a toujours au minimum deux fois et demie plus de lévulose que de glucose ; 2° le glucose peut disparaître complètement dans les cidres et le lévulose rester le seul sucre fermentescible ; dans ce cas le rapport $\frac{\text{glucose}}{\text{lévulose}} = 0$.

Considérons maintenant un cidre sec, c'est-à-dire complètement fermenté, ou ne renfermant que 4 à 5 gr. de sucre par litre. Il arrive très souvent que le fabricant ne pourra pas le vendre sous cet état, surtout si la clientèle préfère un cidre légèrement doux. Il sera obligé alors de sucrer le cidre, de l'amener à une densité d'environ 1.005, 1.010, 1.015, c'est-à-dire de l'additionner d'environ 10, 20, 30 gr. de sucre par litre.

D'après le nouveau Règlement d'Administration publique, concernant la vente des cidres et poirés (*Loi du 1er août* 1905), l'emploi du saccharose est seul autorisé pour le sucrage des cidres.

Examinons donc d'abord le cas d'un cidre sucré à l'aide de saccharose

et renfermant alors au minimum 10 gr. de sucre total par litre.

Sucrage par addition de saccharose. — Deux cas pourront se présenter après sucrage :

1° Le cidre dévie à droite le plan de polarisation de la lumière ; on en conclut immédiatement qu'il y a sucrage, puisque tous les cidres naturels non sucrés artificiellement, dévient à gauche le plan de polarisation de la lumière. Une analyse permettra ensuite de déterminer la nature du sucre ayant servi au sucrage, comme nous allons le voir immédiatement :

2° Le cidre dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière. L'analyse nous montrera que le rapport $\frac{\text{glucose}}{\text{lévulose}}$ est toujours compris entre 0,5 et 1, valeur bien différente de celle trouvée dans les cidres naturels (0 à 0,4). Le sucrage est donc mis en évidence.

Si l'analyse est faite immédiatement après sucrage et si le saccharose n'a pas été inverti préalablement par l'acide tartrique avant d'être ajouté au cidre ; ou si le saccharose ajouté au cidre à cet état, n'est pas encore inverti par la sucrase de la levure, l'analyse permettra de déceler le saccharose en nature. Sa présence à fortes doses dans un cidre (plus de 40 o/o du sucre total) permettra alors de conclure au sucrage.

Sucrage par addition de glucose. — Le sucrage à l'aide du glucose n'est pas licite ; il constitue donc une falsification.

1° Le cidre pourra, après sucrage, dévier à droite le plan de polarisation de la lumière : le sucrage est mis ainsi en évidence.

L'analyse montrera que le rapport $\frac{\text{glucose}}{\text{lévulose}}$ est plus grand que, ou égal à 1, ce qui est caractéristique d'une addition de glucose.

2° Le cidre pourra, après sucrage, dévier à gauche le plan de polarisation : l'analyse donnera encore un rapport $\frac{\text{glucose}}{\text{lévulose}}$ plus grand que, ou égal à 1.

Résumé et conclusion générale

L'étude du rapport $\frac{\text{glucose}}{\text{lévulose}}$ et sa valeur, permet de dire si un cidre renfermant encore au minimum 10 gr. de sucre total par litre, a été resucré, et de faire connaître la nature du sucre ayant servi au sucrage.

La méthode est surtout applicable pour l'étude des cidres ayant été resucrés lorsqu'ils étaient presque secs. Elle ne permet pas, par exemple, de déceler dans tous les cas où on le pratique, le sucrage des moûts ou le sucrage des cidres en fermentation. Mais, toutes les fois qu'elle indique qu'il y a eu sucrage, ses renseignements sont exacts.

La méthode est intéressante. En décelant l'addition de glucose, elle permet de mettre à jour une falsification.

En montrant qu'un cidre a été sucré par addition de saccharose, elle empêche le cidre d'être vendu, sous la garantie *naturel, sans addition de sucre*.

Elle peut donc rendre service aux experts chargés de résoudre les questions si délicates de l'authenticité des produits mis en vente. »

Recherche des matières colorantes. — M. Ch. Girard a indiqué les méthodes suivantes pour la recherche des diverses matières colorantes étrangères au cidre :

« *Couleurs d'aniline.* – Le cidre est alcalinisé par un peu d'ammoniaque, puis agité avec quelques centimètres cubes d'alcool amylique qui, en l'absence de colorants d'aniline, reste incolore, même si, après l'avoir décanté, on l'acidule par quelques gouttes d'acide acétique.

Cochenille. — On acidule 50 cm³ de cidre par environ 5 cm³ d'acide chlorhydrique, puis on agite doucement avec 10 cm³ d'alcool amylique. On décante le liquide surnageant, on le lave à l'eau distillée, puis on en introduit une partie dans un tube à essai contenant quelques gouttes d'eau. En inclinant légèrement le tube, on laisse glisser sur les parois une seule goutte d'ammoniaque qui produira une teinte violette. Si on agite légèrement le liquide, la teinte violette passe au rouge-carmin et se dissout dans les quelques gouttes d'eau qui sont au fond du tube.

Un cidre naturel donne, dans ces conditions, une teinte brun-rouge sale.

Lagorce a utilisé la réaction que donne la cochenille avec l'acétate d'urane. Il conseille d'ajouter à une autre portion d'alcool amylique bien neutre une goutte de solution concentrée d'acétate d'urane. La cochenille donne une belle coloration verte qui, par agitation, se réunit au fond du tube.

Fernambouc. — Le fernambouc est très légèrement soluble dans l'alcool amylique en liqueur alcaline. Si le cidre en contient une certaine quantité, on constatera, douze heures après l'agitation, une légère teinte dichroïque. On caractérise ce colorant plus facilement en acidulant fortement le cidre par l'acide chlorhydrique, en agitant ensuite avec l'alcool amylique, lavant, décantant et traitant par un peu d'ammoniaque : on obtiendra une coloration grenat.

On peut encore reconnaître le fernambouc en traitant 1 cm³ de cidre par 10 cm³ de carbonate de soude à 0,5 o/o ; on obtient une teinte lilas passant au grenat par ébullition.

Caramel. — Le caramel est très employé, quelquefois seul, souvent mélangé à la cochenille. Dans ce dernier cas, ce colorant est caractérisé comme il a été dit plus haut, puis à une nouvelle portion de cidre on ajoute quelques centimètres cubes d'une solution de tannin à 1/50 et une quantité correspondante d'une solution de gélatine à 30 o/o. Il se forme une laque qui entraîne les matières colorantes naturelles et étrangères, sauf le caramel, qui communique au liquide surnageant une couleur jaune ambré.

Coquelicot. — En employant pour 4 cm³ de cidre 1 cm³ d'une solution d'alun à 10 o/o et 3 cm³ d'une solution de carbonate de soude également à 10 o/o, on obtient une laque rouge-carmin, tandis que la cochille donne une laque lilas devenant bleu violacé au contact de l'air.

Nitrorhubarbe. — Un cidre qui contient ce colorant donne une laque brune lorsqu'il est traité par une solution de protochlorure d'étain. La cochenille donne une laque rose violacé.

La nitrorhubarbe est soluble dans l'éther ; entraitant la solution éthérée par un peu d'ammoniaque, on obtient une coloration rouge ».

POIRÉ

I. — Généralités

Le poiré est une boisson provenant, comme son nom l'indique, de la fermentation du jus de poires ; le poiré pur jus est assez rare et il est, en général, soit coupé d'une proportion d'eau plus ou moins grande, soit mélangé avec du cidre et même du vin.

Une grande partie du poiré sert également à la fabrication d'eau-de-vie.

La fabrication du poiré comporte comme celle du cidre le nettoyage et le broyage des fruits ; ce broyage s'effectue plus facilement que pour les pommes, car le marc est beaucoup moins spongieux et il suffit d'une faible quantité d'eau pour en assurer l'épuisement.

Le moût obtenu après la défécation est soumis à une fermentation analogue à celle du cidre.

II. — Matières premières

Les variétés de poires employées pour la fabrication du poiré sont assez nombreuses ; il faut, en général, qu'elles ne soient ni trop acides ni trop riches en tannin.

Le tableau suivant [1] donne l'analyse de quelques variétés de poires, d'après les travaux de M. Truelle et les recherches effectuées à la station pomologique de Caen que dirige avec tant de compétence M. G. Warcollier.

	Poids moyen d'un fruit	Densité du jus	Sucre total en glucose	Tannin	Matières pectiques	Acidité
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
Blanc roux	37	1.059	121,2	3,20	1,10	2 65
Chemin	41	1.063	139,1	1,60	2,04	1,78
Gris de-loup (gros)	63	1.060	122,3	3,34	1,84	1,26
Grise (grosse)	95	1.055	112,5	1,10	6,50	2,59
Hecto	82	1.054	100.4	0,98	3,70	2,64
Ivoie blanche	92	1.064	137,1	1,70	4,70	2,13
Marc	38	1.058	113,3	0,55	9.90	3,01
Messirat	25	1.060	126,5	2,45	4,16	6,86
Oignonnet	36	1.065	125,2	10,21	1,76	2,77
Rochonnière	40	1.065	135,1	4,39	»	7,97
Bec d'oie	36	1.059	114,0	0,8	1,40	6,10
Crapaud	75	1.065	123,0	3,7	0,06	7,10
Fer	49	1.057	114,0	0,4	0,70	6,60
Toupie	61	1.064	131,0	0,3	4,60	5,50

[1] Encyclopédie agricole, *Pomologie et Cidrerie*, G. Warcollier.

Pour l'eau, voir dans ce chapitre, page 728, et au chapitre « Bière » (p. 497).

III. — Fabrication et produit

La fabrication du poiré n'a été jusqu'à présent soumise à aucun contrôle chimique ; dans certains cas on pourra se rapporter utilement à ce qui a été dit pour le cidre (p. 730).

L'analyse du poiré est en tous points semblable à celle du cidre et nous renvoyons le lecteur à ce qui a été dit à ce sujet tant pour les méthodes officielles que pour les autres procédés aux pages 731 et suivantes de ce chapitre.

CHAPITRE XXVIII

ALCOOL ET LEVURE PRESSÉE

Par le Dr H. Hanow, Berlin (Institut de fermentation)

ALCOOL

Définitions et opérations régulières adoptées par les congrès internationaux pour la répression des fraudes alimentaires (Genève, 1908, Paris 1909).

Eaux-de-vie

[*Définitions.* — L'alcool ordinaire est le produit de la distillation, avec rectification, d'un liquide fermenté quel qu'il soit.

L'eau-de-vie en général est le produit du mélange d'alcool ordinaire avec de l'eau ramené au degré de consommation.

L'eau-de-vie de vin est le produit de la distillation exclusive du vin.

L'eau-de-vie de cidre ou de poiré est le produit de la distillation des cidres ou poirés.

L'eau-de-vie de marc ou marc est le produit de la distillation du marc de raisin frais additionné ou non d'eau.

Le cognac ou eau-de-vie des Charentes est le produit de la distillation des vins naturels récoltés et distillés dans les limites administratives de la Charente et de la Charente-Inférieure suivant les procédés charentais.

L'armagnac ou eau-de-vie d'Armagnac est le produit de la distillation des vins récoltés et distillés dans le pays d'Armagnac suivant les procédés usités dans ce pays.

Le kirsch ou eau-de-vie de cerises est le produit exclusif de la fermentation alcoolique et de la distillation des cerises et merises.

Les eaux-de-vie de prunes, mirabelles, quetsches, etc., sont les produits de la fermentation alcoolique et de la distillation desdits fruits.

Le genièvre est le produit de la distillation simple, en présence de baies de genièvre, du moût fermenté des céréales.

Les rhums et tafias sont les produits alcooliques obtenus par la fermentation et la distillation du jus de canne à sucre (vesou cru ou cuit) ou des

mélasses, sirops, vinasses, produits par les usines travaillant la canne pour en extraire le sucre.

Faire précéder ces définitions de la classification suivante :

1° Eaux-de-vie naturelles : eau-de-vie de vin, de marc, de cidre, de poiré, de cerises, merises (kirsch), prunes, mirabelles et autres fruits sucrés, de jus et de mélanges de canne à sucre (eau-de-vie de canne, rhum, tafia). Eau-de-vie résultant de la distillation simple de moûts fermentés de céréales (genièvre, gin, whisky).

2° Eaux-de-vie industrielles : eaux-de-vie constituées par de l'alcool rectifié (alcool de grains, de betteraves, de topinambours, de pommes de terre, de mélasses, de betteraves, etc.).

Compléter ces définitions de la façon suivante :

Le mot brandy est synomyme d'eau-de-vie de vin.

Le mot gin est synonyme de genièvre.

Le scheidam est un genièvre fabriqué en Hollande.

Le whisky provient de la distillation de moûts préparés par saccharification de céréales au moyen du malt et convenablement fermentés.

Pour le whisky de seigle, de maïs, la céréale mentionnée doit être prédominante dans la matière première employée.

L'arrack est le produit de la distillation simple du moût de riz fermenté.

Le scoth whisky est le whisky préparé en Ecosse.

Irisch whisky est le whisky préparé en Irlande.

Opérations régulières. — Addition d'eau pour amener l'eau-de-vie au degré habituel de consommation. — Le degré de consommation est au minimum de 40° ;

Collage et filtrage ;

Edulcoration par addition de 1 à 2 o/o de sirop de sucre ou de raisin ;

Coloration :

Pour les eaux-de-vie naturelles : caramel.

Pour les eaux-de-vie industrielles et les coupages d'eaux-de-vie naturelles et d'eaux-de-vie industrielles : matières colorantes naturelles ou artificielles inoffensives.

Aromatisation en ce qui concerne seulement les eaux de-vie industrielles ou les coupages de ces eaux-de-vie avec des eaux-de-vie naturelles : addition en petite quantité de substances aromatiques inoffensives ne pouvant donner au produit les caractères chimiques d'une eau-de-vie naturelle.

Opérations facultatives (doivent être indiquées à l'acheteur). — Addition d'eau amenant l'eau-de-vie au-dessous du degré habituel de consommation : indication du degré ainsi obtenu.

Coupage d'une eau-de-vie naturelle avec une eau-de-vie naturelle d'une autre espèce ou d'une autre origine (ex : coupage d'eau-de-vie de vin et de rhum ; coupage de cognac et d'eau-de-vie de vin) ;

Coupage d'une eau-de-vie naturelle avec une eau-de-vie industrielle.

Liqueurs

Définition. — Les liqueurs sont des eaux-de-vie aromatisées : soit par macération de substances végétales, soit par distillation en présence de ces mêmes substances, soit par addition du produit de la distillation de ces substances, en présence de l'alcool ou de l'eau, soit par l'emploi combiné de ces différents procédés, édulcorées ou non au moyen de sucre de glucose, de sucre de raisin ou de miel.

Les liqueurs sont colorées au moyen de substances inoffensives, à l'exception toutefois des liqueurs obtenues par macération, dans l'alcool, de fruits colorés naturellement.

Opérations facultatives (doivent être indiquées à l'acheteur). — Coloration, au moyen de substances inoffensives, des liqueurs obtenues par macération dans l'alcool, de fruits naturellement colorés.

Aromatisation des liqueurs au moyen de produits synthétiques inoffensifs].

Généralités [1]

L'alcool et la levure pressée sont deux produits qui proviennent de liquides fermentés ; mais tandis que pour la levure pressée l'ensemencement doit toujours se faire avec de la « levure », pour l'alcool on peut produire la fermentation à l'aide d'autres microorganismes nommés muscédinées.

On peut recueillir la levure pressée par écrémage des liquides fermentés, par décantation ou par centrifugation.

La levure est écrémée dans l'ancien procédé (viennois), dans le nouveau (avec aération) elle est recueillie par centrifugation et cultivée dans un moût plus clair.

L'origine des moûts fermentés donnant de l'alcool est très variable. Le sucre fermentescible peut provenir de fruits sucrés ou de sous-produits de la fabrication du sucre (mélasse) ; mais généralement le sucre est formé par saccharification de matières premières amylacées à l'aide du malt.

Sous l'action de la diastase contenue dans le malt, l'amidon, insoluble dans l'eau froide, est non seulement dissous mais encore transformé en maltase. Cette transformation ne constitue pas une simple réaction chimique ; il se produit une destruction graduelle de la molécule d'amidon qui passe par différents états intermédiaires tels que l'amidon soluble et

[1] **Bibliographie.** — MAERCKER-DELBRUCK, *Spiritus fabrikation*, 8. Aufl. *Zeitschrift für spiritus Industrie* ; POST, *Chemisch technische Analyse*, 1891. *Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte*, 1888, Bd. IV : « *Ueber Branntwein* ». *Kalender für die landwirtschaft. lichen Gewerbe.* BRENNEREI, *Presshefe. Essig und Stärkefabrikation*, 1905. *Kalender für Kornbrenner und Presshefefabrikanten*, 1905.

les différentes dextrines pour arriver finalement au maltose. On n'est pas encore absolument d'accord actuellement sur la formation et la nature des produits intermédiaires, et par suite nous n'étendrons pas davantage ici l'étude de ce sujet.

Les matières premières les plus employées dans la fabrication de l'alcool sont les substances amylacées (pommes de terre, céréales, malt, marrons et châtaignes, amidon, lichen), les matières sucrées (betterave, mélasse, sirop de glucose, figues, patates, raisins secs, caroubes, topinambours, ainsi que des vins et levures de peu de valeur).

Dans la fabrication de la levure pressée on se sert parfois de matières premières accessoires, telles que germes de malt, etc., afin d'augmenter la quantité des matières nutritives. Pour la rectification de l'alcool on emploie du charbon de bois ou du noir animal.

En plus de toutes ces matières on aura à analyser pendant la fabrication, le malt, la levure, les moûts sucrés et fermentés, l'alcool et les vinasses.

Matières premières

Dans le cas des matières premières amylacées, telles que les pommes de terre, le seigle, le blé, l'orge, l'avoine, le maïs, les pommes de terre séchées et déchets d'amidon, l'analyse comporte la détermination de la teneur en amidon ; pour les mélasses elle comprend la détermination de la teneur en sucre.

Enfin, comme nous l'avons vu plus haut, il y aura à étudier dans certains cas, les germes de malt, parfois des gousses et dans la rectification de l'alcool le charbon de bois ou le noir animal.

I. Pommes de terre et grains. — La détermination de la teneur en fécule se fait, soit par transformation de celle-ci en dextrose et dosage au moyen de la liqueur de Fehling, soit par détermination du poids spécifique. Ce dernier procédé donne en général des résultats suffisamment exacts en pratique ; cependant, par rapport aux résultats fournis par le procédé chimique, on peut arriver à des différences de 2 o/o et même plus dans le cas de pommes de terres anormales.

Prise d'échantillon. — Prélever tout d'abord un échantillon aussi moyen que possible d'une vingtaine de kilogrammes ; classer les pommes de terre d'après leur diamètre et opérer un échantillonnage proportionnel plus faible.

a) *Dosage de la fécule par la détermination du poids spécifique.* — Ce dosage se fait généralement dans la pratique au moyen de la balance de Reimann (voir amidon). Le poids spécifique donne non seulement l'amidon, mais encore tous les hydrates de carbone, les différents sucres et les pentosanes. Néanmoins, dans la pratique, la méthode est encore suffisamment exacte car la quantité de pentosanes non fermentescibles existant dans la pomme de terre est très faible (0,7 à 1 o/o) et la majorité

du sucre contenu n'est pas détruite. Pour le mode opératoire se reporter à l'« amidon » (tome II, fascicule II, page 392).

b) *Dosage chimique de la fécule.* — Dans le dosage chimique de la fécule il faut distinguer : 1° la détermination à l'état de fécule ; 2° la détermination à l'état de fécule amylacée ; 3° la détermination de la « valeur fécule » ; cette dernière est effectuée par hydrolyse au moyen de l'acide chlorhydrique et réduction ou par fermentation.

Pour se rendre compte de la valeur exacte que présentent ces procédés au point de vue pratique, il est nécessaire de connaître les matières carbonées existant dans les matières premières, et quelles sont les conditions dans lesquelles elles peuvent être utilisées.

D'après MAERCKER-DELBRUCK les hydrates de carbone pratiquement utilisables dans les matières premières se composent :

1. De la substance amylacée qui, sous l'action de la diastase, peut être transformée complètement en substance fermentescible, soit directement, soit pendant l'action ultérieure de la diastase lors de la fermentation.

2. Des différentes sortes de sucre existant dans les matières premières à côté de la substance amylacée : dextrose, lévulose, saccharose (sucre de canne).

3. Des hydrates de carbone qui, sous l'action de la vapeur à haute pression (procédé HENZ et autres), ou également sous l'action de la diastase entre 60° et 62°5 C. (préparation de la levure pressée et de l'eau-de-vie de grains), proviennent de substances non fermentescibles.

4. Il faut déduire de cela des quantités d'hydrates de carbone qui sous l'action de la haute pression sont détruites (caramélisées) ou deviennent infermentescibles (reversion du sucre).

La méthode que l'on emploie encore le plus généralement consiste à transformer la fécule en dextrose par l'action de l'acide chlorhydrique et à doser le dextrose formé par réduction de la liqueur de FEHLING. Cette méthode soulève quelques objections au point de vue de la distillerie. En effet, la liqueur de FEHLING est réduite non seulement par les hydrates de carbone fermentescibles, mais encore par les pentosanes qui ne produisent pas d'alcool.

Dans les anciennes méthodes, on faisait agir directement l'acide chlorhydrique à chaud sur la matière à essayer; de cette façon, non seulement la fécule, mais d'autres substances encore étaient transformées en matières réductrices, les unes fermentescibles, les autres non fermentescibles, de telle sorte qu'on obtenait des chiffres beaucoup trop élevés, inutilisables en pratique.

On chercha alors à solubiliser la fécule à haute pression et à la séparer, par filtration, de la cellulose, des matières albuminoïdes, etc... Mais comme dans ce cas les différents sucres contenus primitivement dans la matière première ont tendance à former du caramel, on a essayé de se soustraire à cet inconvénient par addition d'acides organiques, tels que l'acide tartrique, l'acide lactique et l'acide salicylique. Cependant par cette méthode de dissolution à haute pression, on dissolvait encore des quan-

tités notables de pentosanes et les résultats étaient toujours trop élevés.

L'emploi du procédé diastasique de Maerker a permis d'éviter tous ces défauts.

Pour pouvoir utiliser ce procédé dans le cas des pommes de terre, on en découpe 1 kg. en fines rondelles qu'on dessèche avec précaution à l'air, on les pèse après dessiccation et on les broie aussi finement que possible. Dans la substance séchée à l'air on détermine la proportion d'eau.

Procédé diastasique de Maerker. — On fait bouillir, à deux reprises, environ 3 gr. de substance séchée à l'air et réduite en poudre fine avec 100 cm³ d'eau pendant une demi-heure, on refroidit à 65° C. et après avoir ajouté 10 cm³ d'extrait de malt, on maintient 2 heures à 65° C., on fait bouillir de nouveau pendant une demi-heure, on refroidit à 65° C. et après une seconde addition de 10 cm³ d'extrait de malt, on maintient pendant une demiheure à 65° C., on porte à l'ébullition, on refroidit, on étend à 250 cm³ et on agite bien.

Si la substance à essayer est très grasse comme par exemple le maïs, il faut séparer la majeure partie des matières grasses contenues dans les 3 gr. que l'on a pesés. On verse la substance sur un filtre placé dans un entonnoir approprié dont la douille est terminée par un tube de caoutchouc muni d'une pince à vis ; on remplit alors l'entonnoir d'éther anhydre de façon à immerger complètement la substance et on recouvre le tout d'un verre de montre. Au bout d'une demi-heure, on laisse couler l'éther en ouvrant la pince et on répète plusieurs fois ce lavage. On reconnaît à la non-coloration de l'éther la fin de l'extraction.

L'extrait de malt est préparé, soit avec du malt vert, soit avec du malt touraillé et de l'eau distillée. Dans le premier cas, on broie très finement 100 gr. de malt dans un mortier ; on les place dans une fiole de 500 cm³ avec de l'eau distillée en agitant fréquemment pendant deux heures. Dans le second cas, on prend 50 gr. de malt très clair, séché à une température aussi basse que possible et finement broyé ; on le met à digérer dans une fiole de 500 cm³ pendant deux heures et on agite également très souvent : on complète alors jusqu'au trait et on filtre l'extrait de malt pour le rendre aussi clair que possible.

On filtre et sur les 250 cm³ on en prélève 200 cm³ que l'on additionne de 15 cm³ d'acide chlorhydrique de densité 1,125. On effectue l'inversion en portant pendant deux heures et demie au bain-marie bouillant, on neutralise, on étend à 300 cm³ et sur 25 cm³ on dose le dextrose d'après Allihn (voir table de Wein).

En même temps, on prélève 50 cm³ d'extrait de malt qu'on additionne de 15 cm³ d'acide chlorhydrique ; on étend avec de l'eau distillée à 200 cm³ environ, puis on invertit pendant deux heures et demie comme pour la solution de fécule ; on neutralise, on étend à 250 cm³ et on dose le dextrose sur 25 cm³.

Le calcul est alors très simple : nous avons employé 3 gr. de substance, ajouté 20 cm³ d'extrait de malt et étendu à 250 cm³ après inversion. Puis on a pris 200 cm³, c'est-à-dire les 4/5 du liquide filtré. Ces 200 cm³ ne con-

tiennent donc plus que $3 \times 4/5 = 2,4$ gr. de substance et $20 \times 4/5 = 16$ cm³ d'extrait de malt.

Si 25 cm³ des 300 cm³ de solution intervertie donnaient 0 gr. 2969 de Cu correspondant à 0 gr. 1549 de dextrose, les 300 cm³ contiendraient donc $0,1549 \times 12 = 1$ gr. 8588 de dextrose. Si les 50 cm³ d'extrait de malt contenaient après inversion par l'acide chlorhydrique 0 gr. 789 de dextrose, 16 cm³ en contiendraient 0 gr. 2525. Si nous retranchons ce dernier poids de dextrose du premier, il reste le poids de dextrose correspondant à 2 gr. 4 de substance employée soit 1,6063 gr. de dextrose. A 100 gr. de substance séchée à l'air correspondrait 66 gr. 93 de dextrose. Pour obtenir la valeur en fécule, il faut multiplier ce nombre par 0,9 ce qui donne 60,24 de fécule.

Dans le cas des grains, on peut aussi employer avantageusement cette méthode, mais il est bon de dégraisser préalablement à l'éther les céréales riches en matières grasses telles que le maïs. Cependant pour se faire rapidement une idée de la teneur des grains en amidon, il suffit en général de déterminer l'extrait.

Détermination de l'extrait. — Etant donné le produit à essayer, on le réduit en poudre fine et on en pèse 50 gr. qu'on fait macérer pendant un quart d'heure avec 50 cm³ d'extrait de malt et 300 cm³ d'eau. On agite de temps en temps. On porte à l'ébullition puis après refroidissement à 60° C., on ajoute à nouveau 50 cm³ d'extrait de malt et on maintient à cette température jusqu'à ce qu'une goutte de liquide, refroidie sur de la porcelaine, ne se colore plus en rouge par la solution d'iode. Quand ce résultat est obtenu, on fait bouillir puis après refroidissement, on étend à 500 cm³ et on essaie le filtrat au saccharomètre de Balling à 17°5 C. On détermine d'une façon analogue la teneur en extrait de l'extrait de malt obtenu en épuisant à froid par 1 litre d'eau 200 gr. de malt vert ou 100 gr. de malt touraillé pendant 2 heures; ce dernier résultat est déduit du premier. Si à la place d'extrait de malt, on emploie 0 gr. 1 de diatase l'opération et le calcul sont simplifiés.

Pour une détermination plus exacte de la teneur en extrait, on prend 100 gr. d'extrait de malt ou 0 gr. 2 de diastase, on remplit à 500 gr. et on effectue le calcul en tenant compte de la teneur des grains en eau d'après les prescriptions données pour le calcul de l'extrait dans le malt. (Voir chapitre « Bière ».)

On considère que 100 d'extrait = 90 d'amidon.

Dans le cas des grains qui doivent servir à la fabrication de la levure pressée, spécialement pour le seigle, il est important de connaître la teneur en matières albuminoïdes.

Dans ce but on traite 2 gr. de grains finement broyés par la méthode de Kjeldahl pour déterminer la teneur en azote; on les chauffe dans un ballon avec 20 à 25 cm³ d'acide sulfurique concentré et une ou deux gouttes de mercure jusqu'à ce que le liquide soit décoloré; on soumet le tout à la distillation, après addition d'une solution de sulfure de potassium à 25 o/o, de zinc et d'une lessive de soude concentrée exempte d'azote.

L'ammoniaque qui se dégage est absorbé par de l'acide sulfurique titré ; on titre à la fin de l'opération avec une lessive de potasse correspondante.

Comme l'azote total déterminé de cette façon peut ne pas servir entièrement à la nutrition de la levure, on fera, le cas échéant, une détermination de l'azote soluble.

Dans ce cas pour dissoudre une quantité correspondante à la pratique. on traite un poids connu de grains moulus, par une solution d'acide lactique à 1 o/o vers 50-52° C. pendant plusieurs heures, on filtre, on étend à un volume connu et, sur une partie du liquide on dose l'azote suivant la méthode de KJELDAHL.

II. Malt. — Dans la fabrication de l'alcool, on emploie généralement le malt vert, aussi riche que possible en diastase.

Dans la fabrication de la levure pressée, au contraire, on emploie presque toujours un malt légèrement touraillé. La détermination de la teneur en eau et en extrait, de la durée de la saccharification, etc., se font comme pour le malt de brasserie. (Voir le chapitre « Bière ».)

Contrairement à ce qui a lieu pour les malts de brasserie, on demande aux malts de distillerie une teneur élevée en azote car, d'après les expériences récentes, l'orge fournit une quantité d'autant plus grande de diastase qu'elle est plus riche en matières albuminoïdes.

Dans le cas des malts de distillerie, la détermination de la force diastasique ou pouvoir ferment a donc une grande importance. Cette détermination se fait suivant la méthode de LINTNER. On prépare d'abord une solution d'amidon soluble à 2 o/o (voir chapitre « Bière »); par ébullition cette solution ne donne pas d'empois et d'un autre côté ne réduit presque pas la liqueur de FEHLING.

On prépare ensuite, avec le malt à analyser, un extrait en agitant fréquemment, pendant 6 heures, à la température ordinaire, 25 gr. de malt (malt touraillé, finement broyé, ou malt vert très soigneusement écrasé) avec 500 cm³ d'eau. L'extrait est alors filtré de façon à ce qu'il soit aussi clair que possible. Comme on a l'habitude de rapporter le pouvoir ferment d'un malt à la substance sèche, il est nécessaire de déterminer la teneur en eau du malt. La détermination du pouvoir ferment se fait de la façon suivante : on prend 10 tubes à essais ayant au moins 2 cm de diamètre intérieur et on les dispose sur un support convenable ; dans chacun d'eux on introduit 10 cm³ de solution normale d'amidon et au moyen d'une burette divisé en 0 cm³ 05 on fait couler respectivement dans les tubes 0,1 — 0,2 — 0,3, etc... 1 cm³ d'extrait de malt; on note le moment où tout est prêt et par agitation on mélange intimement les liquides ; on abandonne le tout pendant une heure exactement à la température de la salle. Au bout de ce temps, on ajoute, dans chaque tube, 5 cm³ de liqueur de FEHLING. On mélange en inclinant et en agitant doucement et on place le support, garni de ses tubes, pendant 10 minutes dans l'eau bouillante. Suivant la quantité de sucre contenu, quantité qui dépend elle-même de la quantité de solution de diastase employée, il se produit une réduction

variable de la liqueur de Fehling, et dans chaque tube, le liquide présente une coloration bleue dont l'intensité décroît jusqu'à devenir incolore puis brune. On trouvera en particulier deux tubes tels que le contenu de l'un sera parfaitement bleu et celui de l'autre incolore ou jaune. Dans le premier, il y a excès de liqueur cuivrique non réduite, et dans le second, tout l'oxyde de cuivre est réduit par le sucre.

Il s'agit maintenant de déterminer la quantité de diastase juste suffisante pour obtenir dans le liquide d'essai et suivant les conditions de l'expérience la quantité de sucre nécessaire pour réduire exactement la quantité d'oxyde de cuivre contenue dans 5 cm³ de liqueur de Fehling.

Pour cette détermination, on sera le plus près de la vérité si on considère comme quantité de diastase cherchée celle qui correspond au tube dont le liquide est incolore tandis que le précédent présente une légère teinte bleue; si la solution suivant celle qui est faiblement colorée en bleue est elle-même légèrement jaunâtre, on prend la quantité de diastase correspondant à la moyenne de ces deux tubes.

On peut maintenant comparer entre elles les différentes quantités de solution diastique qui, dans des recherches séparées, sont nécessaires pour réduire 5 cm³ de liqueur de Fehling. Dans la réduction de 5 cm³ de cette liqueur par le sucre provenant de 0 gr. 2 d'amidon, le pouvoir réducteur est de 14 (calculé en maltose), pouvoir réducteur qui se trouve bien en deçà de la limite à laquelle peut s'appliquer la loi de proportionnalité.

Le pouvoir réducteur de la solution d'essai est si faible qu'on peut le négliger sans hésitation ; il en est de même pour la teneur en sucre de la quantité d'extrait de malt employé. La dilution produite dans la solution d'essai, même par addition d'un centimètre cube d'extrait de malt, est sans influence sur le résultat.

Il ne reste plus maintenant qu'à exprimer en chiffres la valeur diastasique ou pouvoir ferment. Dans des analyses nombreuses de malt vert, on a constaté, dans la plupart des cas, qu'il fallait 0 cm³ 1 à 0 cm³ 2 d'extrait de malt (1 : 20) pour réduire 5 cm³ de liqueur de Fehling. On a été conduit alors à considérer le pouvoir ferment comme égal à 100 lorsque 0 cm³ 1 d'extrait (1 : 20) à 25 de substance sèche de malt pour 500 cm³ d'eau, réduit 5 cm³ de liqueur de Fehling dans les conditions indiquées.

Pour trouver une expression convenable de l'action de la diastase pure, Lintner propose de prendre comme base, F = 100, le pouvoir ferment de sa diastase purifiée à 10,14 0/0 d'azote (cendres réduites), lorsque 0 cm³ 3 d'une solution de cette diastase (à 0 gr. 1 de diastase dans 250 cm³ d'eau, soit 0 mgr. 12 dans 0 cm³ 3), ajoutés à 10 cm³ d'une solution d'amidon à 2 0/0, forme, en une heure de contact et à la température ordinaire, assez de maltose pour réduire 5 cm³ de liqueur de Fehling. (Si 0 gr. 0376 de maltose sont obtenus dans ces conditions avec 0,00012 de diastase, 1 partie de diastase produira 313,3 parties de maltose.)

Dans l'essai du malt touraillé dont il faut, en général, 0 cm³ 6 à 0 cm³ 8 d'extrait, on emploie ce dernier directement tandis que dans le cas du malt vert ou d'extraits riches en diastase il est nécessaire, pour obtenir une

plus grande exactitude, de diluer l'extrait primitif avec son volume d'eau et de l'employer alors pour l'analyse.

III. Déchets d'amidon. — Les eaux de lavage ainsi que les autres déchets des fabriques d'amidon et de fécules ont employés quelquefois par les distilleries.

Si ces matières ne sont pas trop altérées, il suffit, pour connaître approximativement leur valeur, de déterminer leur teneur en eau : Pour cela, on en dessèche environ 20 gr. pendant une heure à 50°, puis on élève la température en une heure à 120°; on maintient à cette température pendant quatre heures.

Le dosage de l'amidon n'est nécessaire que lorsque les matières sont très impures; on en pèse une certaine quantité qu'on sèche à basse température (50° C. au maximum) et on la pèse à nouveau en la considérant comme séchée à l'air; on broie finement et on dose l'amidon sur 3 gr. d'après la méthode diastasique de Maerker.

Cependant au point de vue de l'utilisation en distillerie, il est préférable de déterminer la valeur en amidon par une fermentation. Dans ce but, on en délaie 50 gr. avec de l'eau et on ajoute 20 cm³ d'extrait de malt, puis on chauffe jusqu'à l'ébullition en remuant constamment, on laisse refroidir à 70°C. et on ajoute à nouveau 20 cm³ d'extrait de malt jusqu'à ce qu'une goutte ne donne plus de réaction avec l'iode On laisse refroidir et on fait fermenter en ajoutant 3 gr. de levure pure. En même temps, on fait fermenter 100 cm³ d'extrait de malt avec 1 gr. de levure. Lorsque la fermentation est terminée, on distille l'alcool dans les deux cas, on détermine le poids spécifique et dans les tables de Karl Windish on trouve dans la troisième colonne la quantité d'alcool formé en grammes. Après déduction de l'alcool provenant de la fermentation de 40 cm³ d'extrait de malt, on a la quantité d'alcool en poids fournie par 50 gr. de la substance employée. Suivant les circonstances, il sera nécessaire d'ajouter au liquide en fermentation un peu d'asparagine et de liquide nutritif.

IV. Mélasse. — On trouve dans le commerce deux sortes principales de mélasse : la mélasse de sucre brut et la mélasse de raffinerie. La mélasse est vendue d'après le poids spécifique (ancien degré Baumé) et d'après la polarisation (polarisation directe ou polarisation Clerget après inversion).

La teneur en sucre varie entre 40 et 50 o/o. On détermine dans les mélasses la teneur en extrait, en sucre inverti et en saccharose d'après les méthodes connues après l'inversion à l'acide chlorhydrique et en utilisant les tables de Wein.

Pour la distillerie, il est préférable de déterminer, par un essai de fermentation, les matières fermentescibles et l'alcool produit. On prélève 250 gr. de mélasse qu'on étend à 1000 gr. avec de l'eau. On détermine l'alcalinité de la solution à l'aide d'acide sulfurique normal. On prend trois échantillons de 100 gr. de mélasse diluée qu'on additionne d'une quantité d'acide sulfurique normal telle que le degré d'acidité de ces solutions soit 0,3 (le degré d'acidité est le nombre de centimètres cubes de

soude normale nécessaires pour neutraliser 20 cm³ de solution). Le premier échantillon de 100 gr. de mélasse diluée et acidifiée est placé dans un ballon à distillation et additionné de 1 gr. de levure ; on bouche le ballon avec une fermeture spéciale pour fermentation.

Le deuxième échantillon est porté à l'ébullition pendant une demi-heure dans un ballon à distillation et après refroidissement, on le ramène à son poids primitif et on le fait fermenter comme le premier.

Le troisième échantillon est traité comme le premier, mais on ajoute dans le liquide 0 gr. 5 de son.

Les flacons pesés sont placés dans une étuve à 30° C. jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de perte de poids. L'alcool est alors distillé. A 0,6783 litre d'alcool correspond à 1 kg. de saccharose.

Très souvent pour les mélasses, la fermentation est difficile. Il n'est pas rare que la mélasse contienne du salpêtre, provenant des betteraves, en quantité relativement élevée et qui par fermentation réductrice peut, sous l'action de certains champignons, se transformer en acide azoteux. Ce dernier est un poison très violent pour la levure. La cause de la mauvaise marche de la fermentation peut provenir aussi de la présence d'acides gras volatils.

D'après G. Heinzelmann, l'analyse des mélasses, fermentant difficilement, peut se faire de la façon suivante :

On prépare quelques litres d'une solution de mélasse en dissolvant de la mélasse non chauffée dans la quantité nécessaire d'eau froide et on en verse environ un demi-litre dans quatre flacons à fermentation ; on ajoute 2 gr. de levure pure et 2 gr. 5 de son et on laisse fermenter à une température de 29 à 30° C.

Les solutions de mélasse sont traitées différemment dans chacun des quatre flacons.

Le flacon 1 contient un liquide acidifié à froid avec de l'acide sulfurique jusqu'à ce que le degré d'acidité soit 0,4 à 0,5.

Pour le flacon n° 2, on chauffe la solution encore alcaline, on la maintient une demi-heure à l'ébullition, et après avoir complété à un demi-litre avec de l'eau, on acidifie comme dans le premier cas.

Dans le flacon n° 3, on met de la mélasse acidifiée à froid (0,6 à 0,7 degré d'acidité), puis on porte pendant une demi-heure à l'ébullition et on complète au demi-litre.

Enfin dans le flacon n° 4, on prépare une solution identique à la précédente qu'on filtre sur papier.

Lorsque les flacons sont tous préparés et munis de leurs fermetures, on les pèse. Au bout de 24 heures, on détermine par pesée la quantité d'acide carbonique dégagé ; on opère de même après 48 et 72 heures. On détermine, en outre, la densité des quatre liquides fermentés au moyen du saccharomètre. Le poids d'acide carbonique, dégagé par 24 heures, donne une idée de la marche de la fermentation et une indication sur la façon dont la mélasse doit être traitée, dans la pratique, avant la fermentation. La mar-

che la plus rapide de la fermentation a lieu dans les flacons 3 et 4, tandis que dans les flacons 1 et 2 elle est beaucoup plus lente.

Pour rechercher les différents acides qui entravent la marche de la fermentation, on ajoute à la mélasse diluée un excès d'acide sulfurique et on distille dans une cornue environ la moitié du volume du liquide en maintenant une vive ébullition. Le distillat est neutralisé avec de l'eau de baryte, on fait passer de l'acide carbonique à travers le liquide chauffé, on filtre, on évapore à siccité et on pèse le résidu après dessiccation à 100°. Par incinération de ce résidu, on obtient du carbonate de baryte qui est transformé en sulfate de baryum par le sulfate d'ammoniaque et que l'on pèse. On calcule, d'après la différence des deux poids, la quantité d'acides organiques.

Dans le produit distillé obtenu, on recherche l'acide butyrique par l'odeur qu'il dégage, l'acide formique par réduction de la solution alcaline d'argent et l'acide azoteux à l'aide de l'empois d'amidon ioduré.

V. Matières premières moins importantes. — L'essai des matières amylacées employées plus rarement, telles que les lichens, les châtaignes, etc., se fait d'après les méthodes employées pour la pomme de terre.

Dans le cas de matières sucrées telles que les résidus de canne à sucre, etc., on calcule, en sucre, la teneur en extrait sec déterminée comme pour le malt, ou bien on invertit une quantité déterminée d'extrait (environ 2 gr. d'extrait avec 200 cm³ d'eau et 10 cm³ d'acide chlorydrique) pendant un temps variant de quinze minutes à deux heures; on neutralise avec de la soude, on complète à 500 cm³ et on en prélève 25 cm³ pour la réduction comme dans le cas du dosage de la fécule que nous avons vu précédemment. On fait les calculs d'après les tables D'ALLIHN (voir tome II, fasc. II, p. 460).

D'après la méthode de MEISSL on dissout une quantité de substance correspondant à 10 gr. de sucre inverti dans 700 cm³ d'eau, on ajoute 100 cm³ d'acide chlorhydrique (0,72 o/o), on chauffe pendant 30 minutes au bain-marie ; après refroidissement et neutralisation, on complète à 1000 cm³ et on opère la réduction pendant 2 minutes. La quantité de sucre inverti, calculée d'après les tables de WEIN et multipliée par 0,95, donne la quantité de sucre de canne.

Si les matières contiennent à la fois de l'amidon et du sucre comme par exemple les patates, on épuise à chaud 3 gr. 0 de poudre fine par 100 cm³ d'eau, on lave avec 300 cm³, on complète à 400 cm³ et on emploie 200 cm³ que l'on invertit avec 10 cm³ d'acide chlorhydrique pendant un quart d'heure à 2 heures. Le reste de l'opération a lieu comme dans le cas des matières ne contenant que du sucre. Le résidu restant sur le filtre est traité par le procédé diastasique de MAERKER. On obtient ainsi la valeur du sucre et de l'amidon en dextrose.

Dans tous les cas, il est plus sûr de déterminer, pour ces produits secondaires, le rendement en alcool. Pour cela on porte, à l'ébullition 50 gr. de matière avec 300 cm³ d'eau, on saccharifie à 60° C. avec 0 gr. 2 de dias-

tase ou 50 cm^3 d'extrait de malt préparé à froid (1 : 5) ; on refroidit, on complète à 500 cm^3 et on fait fermenter à 30° C. avec 5 gr. de levure pressée. On soumet 100 cm^3 du liquide fermenté à la distillation pour déterminer la teneur en alcool. Si on emploie l'extrait de malt, il faut rechercher, par un essai spécial de fermentation, l'alcool qu'il produit lui-même et le déduire dans le calcul.

Dosage du sucre par fermentation alcoolique d'après JODLBAUR. — On dissout dans 25 cm^3 d'eau une quantité de substance correspondant à environ 2 gr. 0 de sucre, on ajoute 1 cm^3 de liquide nutritif (contenant 0 gr. 025 de phosphate monopotassique, 0 gr. 0085 de sulfate de magnésie cristallisé et 0 gr. 029 d'asparagine) et 1 gr. de levure fraîche lavée à l'eau ; on laisse réagir à 34° C. dans un courant d'hydrogène et on recueille l'acide carbonique dans un appareil à potasse taré.

100 gr. de sucre de canne	=	49 gr. 03 de CO^2
100 gr. de dextrose	=	46 gr. 54 de CO^2
100 gr. de maltose cristallisé	=	46 gr. 59 de CO^2
100 gr. de maltose anhydre	=	49 gr. 04 de CO^2

VI. Eau. — Toutes les eaux potables conviennent pour la fabrication de l'alcool, de l'eau-de-vie de grains et de la levure pressée. Malheureusement les eaux potables sont rares et généralement les industriels sont obligés de travailler avec des eaux de qualité inférieure et souvent même franchement mauvaises.

Pour l'alimentation des chaudières et la réfrigération, cela n'a pas grande importance ; il en est de même quand l'eau doit être portée à l'ébullition. Mais quand l'eau doit être mélangée aux moûts, comme en malterie, ou doit servir à la préparation de la levure, il faut étudier de près sa nature. L'eau servant dans ce dernier cas doit être aussi pure que possible, sinon la saccharification et la fermentation par le malt peuvent ne pas s'effectuer normalement ; de toutes façons, il faut surveiller de très près ces opérations et y apporter une propreté méticuleuse. Parmi les substances organiques qui existent souvent dans l'eau en quantité considérable, les plus nuisibles pour la fermentation proviennent des produits de putréfaction et de décomposition ; ces corps se composent de matière organisée ou de matière non organisée. Les premiers seuls sont dangereux, car les produits de leur activité se retrouvent généralement, en quantité notable, sous forme de combinaisons ammoniacales, de nitrites ou de nitrates à côté des composés du chlore dans des eaux polluées par des infiltrations de fosses à fumier ou de tout autre façon. L'analyse biologique microscopique des eaux a donc pris une importance de plus en plus grande et l'analyse chimique ne doit être considérée que comme un complément.

Pour plus de détails sur l'analyse de l'eau, voir le chapitre « Eau » de ce livre et les traités analytiques spéciaux.

Dans la distillerie de grains, on se plaint souvent que le mélange d'alcool et d'eau produise des troubles. Ces derniers peuvent avoir des

causes diverses : si l'alcool est sensiblement riche en produits accessoires de la fermentation, il se troublera la plupart du temps et même il deviendra bleu avec de l'eau distillée ; mais si l'alcool ne se trouble pas avec l'eau distillée, c'est que l'eau ordinaire était défectueuse. Nous avons observé que les eaux dures, spécialement celles qui contiennent le plus de sulfate de chaux, produisent un trouble avec l'alcool pur. La teneur en carbonates n'est pas nuisible, car une partie de ceux ci peut être éliminée par ébullition.

VII. Houblon. — On n'emploie plus le houblon que dans un très petit nombre de distillerie à cause de son action antiseptique. Pour l'analyse voir le chapitre « Bière » (page 514).

VIII. Gousses. — Dans les fabriques de levure pressée on emploie souvent des gousses, généralement des vesces, pour obtenir un moût riche en azote. On ne détermine en général dans ces fruits que la teneur en azote.

IX. Germes de malt. — Même emploi et même détermination que ci-dessus.

X. Extrait de levure (brevet Bauer). — L'extrait obtenu par digestion de la levure contient toutes les matières utiles à la levure pour la constitution de son organisme.

XI. Charbon de bois. — Dans la plupart des raffineries d'alcool, on emploie avec succès le charbon comme agent de purification. Le meilleur est celui qui provient de bois tendres non résineux (tilleul ou saule). Le charbon de bois doit être le plus léger possible, sa porosité étant dans ce cas beaucoup plus grande. Il ne doit pas contenir de corps résineux, ni colorer l'alcool par ébullition.

XII. Air.— Pour avoir une fermentation pure, l'air doit être autant que possible exempt d'organismes nuisibles. On place dans la salle dont on doit analyser l'air un cylindre stérilisé fermé par un tampon d'ouate ; on enlève le tampon pendant une heure puis on ferme de nouveau le cylindre avec le tampon d'ouate stérilisé.

Pour développer les organismes qui se sont introduits dans le cylindre. on verse dans ce dernier, avec précaution, de la gélatine au jus de viande ou au moût, stérilisée et liquéfiée, dont on enduit les parois d'une couche mince. Au bout d'un ou deux jours, on voit à l'œil nu les colonies qui se sont formées et on les enlève avec une aiguille de platine pour les observer au microscope. Si l'on découvre, par exemple, dans l'air d'une salle d'une malterie beaucoup de colonies de moississures, il faut chercher à l'aide d'un désinfectant approprié, tel que l'antimonin, à détruire sur les murs et le plafond les champignons de la moississure.

Fabrication

Moût sucré et moût fermenté. Moûts à levure. Levure artificielle.

I. **Moût sucré.** — Le moût sucré ne doit pas avoir été additionné de levure, car l'analyse donnerait de mauvais résultats. En général, l'analyse du moût sucré n'est plus rigoureusement exacte lorsqu'elle n'est pas exécutée aussitôt après le soutirage, surtout en ce qui concerne le rapport du maltose à la dextrine.

a) **Concentration.** — Le moût est d'abord filtré à travers une poche en coton et on détermine le poids spécifique du filtrat à 17°5 par la méthode du flacon ou au moyen du saccharomètre de BALLING.

b) **Dosage du sucre.** — On étend 25 cm³ du filtrat à 500 cm³ ou à un autre volume afin d'obtenir une solution à 1 o/o au maximum, et dans 25 cm³ de cette solution, on dose le maltose par la liqueur de FEHLINC (voir tables de WEIN).

c) **Dextrine.** — On prélève 25 cm³ du filtrat qu'on place dans une fiole d'ERLENMEYER avec 15 cm³ d'acide chlorhydrique et on complète à 200 cm³ avec de l'eau. On chauffe au bain-marie (la fiole étant munie d'un tube de condensation) pendant deux heures et demie, on neutralise presque complètement avec de la lessive de soude et on étend à 500 cm³. On en prélève 25 cm³ qu'on fait bouillir pendant deux minutes avec de la liqueur de FEHLING. La quantité de cuivre obtenu donne, d'après les tables d'ALLIHN (voir tome II, fascicule II, p. 440), la teneur totale en dextrose. Si l'on retranche de ce chiffre la quantité de dextrose qui correspond au maltose du moût filtré (100 de maltose = 105,3 de dextrose), on obtien, la quantité de dextrine en multipliant la différence obtenue par 0,9.

D'après KRUIS, on détermine volumétriquement et d'une façon plus simple, en se servant de l'appareil de REISCHAUER, la teneur en sucre de solutions contenant au maximum 0,58 o/o de dextrose ou 0,88 o/o de maltose, en employant des pipettes étirées très étroites et divisées en 1/100 de centimètre cube. On prend des quantités égales de solution sucrée et des quantités variables de liqueur de FEHLING, et on laisse 15 à 20 minutes au bain-marie à 100° C. (voir les tables de KRUIS pour la détermination quantitative des sucres, réunies par E. WEIN).

Le rapport du poids de cuivre ($z + d$), obtenu par la réduction du dextrose total, au poids du cuivre z obtenu par le maltose se trouve être dans le cas d'une saccharification normale :

$$\frac{z + d}{z} = \frac{100}{48}.$$

Pour une saccharification mal conduite, ce rapport est plus faible ; pour une saccharification meilleure, il est plus élevé.

Quotient de pureté du moût. — Sur 100 parties de substance que donne l'essai par le saccharomètre, une certaine proportion, variable avec les matières premières, n'est pas fermentescible, ainsi qu'on peut s'en rendre compte par le tableau suivant :

	Quantités fermentescibles o/o	
	extrêmes	moyenne
	—	—
Moût de pomme de terre obtenu avec des pommes de terre très riches	86 à 92	90
Moût de pomme de terre obtenu avec des pommes de terre riches	83 à 86	85
Moût de pomme de terre obtenu avec des pommes de terre moyennes	80 à 85	82
Moût de maïs (ancien procédé)		90
Moûts de maïs (procédé à haute pression)	90 à 91	
Moûts de seigle	84 à 87	

Ce chiffre, qui indique la proportion de matière réellement fermentescible, o/o de substance indiquée par le saccharomètre, est appelé « quotient de pureté du moût » ou « coefficient de pureté ».

Les moûts de pommes de terre ont donc un quotient variant de 80 à 92. Soit S la quantité de substance indiquée par le saccharomètre dans le moût filtré et D la teneur en hydrates de carbone rapportée à leur valeur totale en dextrose, le quotient de pureté rapporté à 100 sera :

$$\text{Quotient apparent } G = \frac{D \times 100}{S}$$

si on remplace la valeur totale en dextrose par les quantités d'hydrates de carbone réellement contenues dans le moût : maltose (M) et dextrine (D') on obtient le :

$$\text{Quotient réel } G' = \frac{(M + D') \times 100}{S}$$

100 — G'est par conséquent la teneur en « non-sucre ».

d) **Amidon non désagrégé.** — Sous l'influence de la diastase, l'amidon gonflé en empois est transformé, par une première modification, en un produit soluble dans l'eau, qui, par addition d'iode, est encore coloré en bleu ; l'action de la diastase, continuant, transforme cet amidon soluble en amylodextrine qui, par l'iode, se colore en violet. L'érythrodextrine venant ensuite donne, par le même réactif, une coloration rouge et finalement il ne se produit plus aucune coloration lorsqu'à la fin de la saccharification on n'est plus en présence que de maltose et d'achrodextrine. Lors de l'essai d'un moût au point de vue d'une saccharification normale, il faudra toujours effectuer l'essai qualitatif avec l'iode. Le moût filtré, froid et clair, ne donne aucune coloration, violette ou rouge, avec la solution d'iode (1 p. d'iode, 2 p. d'iodure de potassium, 10 p. d'eau) lorsqu'il n'existe plus d'amylodextrine ou d'érythrodextrine. La quantité de mal-

tose contenue dans les moûts normaux est égale à environ 80 o/o des hydrates de carbone dissous.

Si l'iode donne des colorations, la saccharification est mal conduite. Cela peut provenir de ce qu'on n'a pas employé suffisamment de malt, qu'il était de mauvaise qualité ou encore que la température était trop basse ou trop élevée. Pour se rendre compte du degré de division du moût, on verse 1 litre de moût bien mélangé et exempt de levure sur un tamis à mailles de 1 mm. et on laisse couler un mince jet d'eau sur le tamis jusqu'à ce qu'il ne passe plus de particules au travers. Il reste sur le tamis les fragments de pomme de terre non broyées, les grains de maïs non désagrégés, les déchets grossiers et les grains de malt, de sorte qu'on peut se faire une idée approximative de la constitution du moût.

On décèle l'amidon non désagrégé en pressant fortement la poche à travers laquelle le moût a été filtré, lavant avec de l'eau la partie pressée et laissant déposer ; l'amidon qui peut y être contenu est coloré en bleu par la solution d'iode. On dose l'amidon non désagrégé de la façon suivante : on agite fortement 1.000 gr. du moût sucré avec de l'eau dans un flacon de 10 litres et après avoir laissé déposer, on décante le liquide clair avec un siphon. Ce lavage est effectué 10 fois et alors le résidu est filtré et lavé avec de l'alcool et de l'éther. Après séchage à basse température, on dessèche finalement à 100° C., on abandonne à l'air pendant quelques temps et après refroidissement on pèse. Sur ce résidu séché à l'air et broyé très finement, on opère un dosage d'amidon par le procédé diastasique.

e) **Détermination de l'acidité.** — En distillerie, on appelle degré d'acidité le nombre de centimètres cubes de soude normale qui est nécessaire pour neutraliser 20 cm³ de moût filtré (ou d'un autre liquide filtré). On verse la soude dans le liquide en agitant constamment avec un agitateur en verre jusqu'à ce qu'une goutte de solution ne donne plus de réaction, ni alcaline, ni acide, avec le papier de tournesol neutre.

f) **Dosage de l'azote.** — α) *L'azote total du moût filtré* est déterminé en chauffant 10 gr. de liquide avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré jusqu'à consistance sirupeuse et en dosant alors l'azote par le procédé KJELDAHL.

Pour doser l'azote insoluble, on opère d'après la méthode de KJELDAHL sur 2 gr. du résidu destiné à la recherche quantitative de l'amidon non désagrégé.

β) *Azote albuminoïde soluble.* — On fait bouillir 10 gr. de liquide filtré avec 100 cm³ d'eau distillée et on ajoute de l'hydrate de cuivre lavé (environ 0 gr. 4) et 5 cm³ d'acide acétique à 1 o/o. Dans le précipité filtré et lavé, on dose l'azote par la méthode de KJELDAHL.

γ) *Azote peptonique.* — A 10 gr. de liquide filtré, on ajoute 50 cm³ d'eau distillée, 15 cm³ d'acide chlorhydrique à 20 o/o et un peu de phosphotungstate de soude. Après lavage du précipité avec du tungstate de soude, on le traite par le KJELDAHL. L'azote obtenu, diminué de l'azote albuminoïde, est l'azote peptonique.

δ) *La teneur en azote amidique* est obtenue par la différence entre l'azote total et l'azote protéique augmenté de l'azote peptonique (Voir le tableau suivant). Pendant la fermentation, l'azote absorbé par la levure qui se développe devient insoluble. Par comparaison entre l'azote contenu dans les filtrats clairs du moût sucré et du moût de fermentation, on déduit la quantité d'azote qui a servi à la formation de la levure.

Variation des combinaisons azotées pendant la fermentation d'après Behrend.

Moût		Azote total du moût en 0/0	Azote soluble		Combinaisons amidées				Combinaisons non amidées		Azote albuminoïde dans le moût
					dans le filtrat 0/0		dans le moût 0/0				
			0/0 du filtrat	0/0 du moût	Séparé à l'état d'ammoniaque	Acides amidés	Séparé à l'état d'ammoniaque	Acides amidés	dans le filtrat	dans le moût	
1	sucré. .	0,263	0,137	0,133	0,062	0,060	0,060	0,058	0,015	0,015	0,145
	fermenté	0,261	0,108	0,105	0,027	0.050	0,026	0,049	0,031	0,030	0,186
2	sucré. .	0,292	0,153	0,152	0,069	0,068	0,067	0,066	0,019	0,019	0.159
	fermenté	0,310	0,110	0,107	0,034	0,055	0,033	0,054	0,021	0,020	0,223

Conversion de l'azote et de l'amidon dans les moûts à levure pressée. — Elle varie beaucoup, surtout d'après la nature des matières employées à la composition du moût. En général, l'utilisation de ces dernières, dans la fabrication de la levure pressée, est très imparfaite si l'on s'en rapporte aux chiffres du tableau suivant :

Sur 100 parties d'azote contenues dans le moût :

46,2 n'ont pas été transformées,
18,6 ont été utilisées pour la formation de la levure,
35,2 n'ont pas été utilisées pour la formation de la levure ;

Sur 100 parties d'azote soluble contenues dans un moût sucré :

34,6 ont été utilisées pour la formation de la levure ;

Sur 100 parties d'amidon contenues dans le moût :

13,1 n'ont pas été attaquées,
67,1 ont été transformées en alcool,
9,8 n'ont pas fermenté,
10,0 ont été décomposées d'une façon indéterminée

Sur 100 parties d'amidon dissoutes :

77,2 ont été transformées en alcool,
11,3 n'ont pas fermenté,
11,5 ont été décomposées d'une façon indéterminée.

II. Moût fermenté. — Par la fermentation, le poids du moût diminue à cause de la formation d'acide carbonique et d'alcool, mais son volume reste constant. Dans le cas des moûts fermentés, il faut déterminer :

a) **La fermentation** (apparente). — On comprend par là l'indication donnée par un saccharomètre plongé dans le moût filtré, à 17°5 C. Le moût sera filtré dans un entonnoir fermé et on éliminera l'acide carbonique par agitation. Au laboratoire, il est préférable de déterminer le poids spécifique à 17°5 du moût filtré et décarbonaté par la méthode du flacon. Pratiquement, l'indication donnée par le saccharomètre de BALLING est appelée « fermentation du moût »; scientifiquement c'est la fermentation apparente On obtient la fermentation réelle à l'aide du saccharomètre qu'on plonge dans le moût filtré après avoir éliminé l'alcool par plusieurs évaporations au bain-marie et en ramenant ensuite le résidu au poids primitif.

b) **Dosage du maltose et de la dextrine.** — Ce dosage est un peu plus compliqué que dans le cas du moût sucré, car on ne peut éviter l'emploi de l'acétate de plomb. On opère comme suit : dans une fiole jaugée de 250 cm³, on met 200 cm³ de moût fermenté et filtré, puis on ajoute 2 à 3 cm³ d'acétate de plomb. Il se produit, fréquemment, un liquide opalescent filtrant difficilement, que l'on cherche à éclaircir en formant un précipité volumineux ; le mieux pour cela est d'ajouter quelques centimètres cubes d'une solution diluée d'acide phosphorique. On étend alors à 200 cm³ et on filtre. On prélève 50 cm³ du filtrat qu'on introduit dans une fiole de 250 cm³, on précipite l'excès de plomb en ajoutant de l'acide sulfurique à 5 o/o en léger excès et on complète à 250 cm³. La précipitation du plomb est nécessaire car, autrement, il se combinerait facilement, en le rendant impur, à l'oxyde cuivreux provenant de la liqueur de FEHLING. De ces 250 cm³, on en prélève 25 cm³, soit 4 cm³ du moût filtré primitif et on dose le maltose par réduction d'après WEIN. Pour doser la dextrine, on prend 100 cm³ de cette solution, on ajoute 7 cm³ 5 d'acide chlorhydrique et on intervertit pendant deux heures et demie, on neutralise et on étend à 250 cm³. Dans 25 cm³ de cette solution, on dose la teneur totale en dextrose au moyen de la liqueur de FEHLING. Dans certains cas, le moût fermenté peut contenir encore tellement de sucre que tout le cuivre de la liqueur de FEHLING se trouve réduit. Il suffit alors de diluer convenablement la solution.

c) **Détermination de l'acidité.** — On opère sur 20 cm³ de moût filtré que l'on titre avec de la soude normale comme pour déterminer le degré d'acidité du moût sucré. Comme pour le contrôle de la fabrication il n'y a que l'accroissement de l'acidité du moût fermenté qui ait de l'importance, il faut déterminer le degré d'acidité du moût sucré aussitôt après l'addition de levure. La différence entre ces deux déterminations constitue alors l'acidité réelle formée pendant la fermentation.

d) **Recherche de la diastase.** — Comme la diastase doit exercer pendant la fermentation une action sur la dextrine, l'essai du moût fermenté, au point de vue de la diastase encore active, est très important. Il ne faut pas le négliger surtout pour les moûts dont la fermentation est défectueuse.

Il suffit alors d'un essai qualitatif. Dans ce but, on fait bouillir 2 gr. d'amidon soluble dans 100 cm³ d'eau et après refroidissement à 65° C., on ajoute 50 gr. de moût filtré puis on maintient au bain-marie à 60° C. De cinq en cinq minutes, on suit la saccharification par l'iode. Le temps au bout duquel celle-ci est terminée donne une idée de la quantité de diastase contenue encore dans le moût ; si, au bout d'une heure, il ne s'est produit aucune saccharification, c'est que le moût ne contenait plus de diastase.

e) **Dosage de l'alcool.** — Ce dosage s'effectue, en général, sur le moût filtré, car le moût épais, contenant de la drêche, produit de l'écume et déborde très facilement pendant la distillation. Naturellement, il faut faire alors une correction pour la teneur en drêche, si l'on veut connaître la teneur en alcool du moût lui-même. Au sujet de la teneur du moût en drêche, il existe une table de Fischern, basée sur ce fait qu'à chaque degré saccharométrique correspond 1 cm³ 98 de drêche par litre de moût. Mais l'exactitude de ces chiffres est douteuse, car, en tous cas, la teneur en drêche n'est pas la même quand on travaille des pommes de terre à pelure épaisse ou des pommes de terre à pelure mince. Il n'est pas admissible également de calculer le volume de la drêche au moyen du poids spécifique de sa substance sèche, car, dans ce mode de calcul, on admet que la drêche serait imprégnée d'un liquide semblable au moût filtré. D'après Delbruck, cela n'est pas exact ; les drêches ne sont qu'en partie imprégnées du liquide du moût et contiennent en plus, de l'eau colloïdale. Par suite, le volume occupé par les drêches dans le moût est beaucoup plus grand qu'on ne l'avait admis jusqu'ici. D'après les calculs de rendement, contenus dans le *Kalender für landwirtschaftliche Gewerbe*, on admet une quantité de drêche de 2 à 3,5 et même 5 o/o.

En moyenne, on peut compter, par 100 kg. de pommes de terre traitées 3 litres de drêche, lorsque le moût est débarrassé de ses déchets, et 4 litres dans le cas contraire.

La méthode la plus sûre pour doser l'alcool est la distillation. On distille 100 cm³ de moût filtré avec 50 cm³ d'eau en se servant d'un bon réfrigérant et on reçoit le liquide distillé dans une fiole de 100 cm³. Lorsque celle-ci est remplie presque jusqu'au trait, on arrête, on jauge et on agite bien pour mélanger. Dans le distillat, on détermine le poids spécifique à 15° C. et on en déduit la teneur en alcool o/o (en volume) d'après les tables de K. Windish.

La teneur en alcool peut être évaluée en fonction de la différence entre le poids spécifique du moût alcoolique et du moût désalcoolisé. Comme l'alcool absolu a un poids spécifique (0,79425) plus faible que l'eau ou qu'une solution aqueuse de sucre, le poids spécifique d'une solution sucrée sera d'autant plus faible que sa teneur en alcool sera plus élevée. Si maintenant par chauffage, on chasse l'alcool d'un liquide alcoolique et que l'on ramène au volume initial, le poids spécifique sera augmenté proportionnellement à la quantité d'alcool que contenait le liquide.

On peut déduire la teneur en alcool d'un liquide connaissant ces deux

poids spécifiques. Soit S et S_1 les poids spécifiques avant et après l'ébullition on a, en prenant le poids spécifique de l'eau égal à 1 :

$$\frac{S_1}{S} = \frac{1}{x}$$

d'où :

$$x = \frac{S}{S_1}$$

Exemple :

$$S = 1{,}00717 \text{ (avant ébullition)}$$
$$S_1 = 1{,}02362 \text{ (après ébullition)}$$

$$x = \frac{1{,}00717}{1{,}02362} = 0{,}98393 = 12.39 \text{ volumes o/o d'alcool.}$$

Cette détermination n'est pas très exacte.

Les procédés d'analyse décrits plus haut sont pour ainsi dire scientifiques, et lors de l'envoi d'un moût sucré ou fermenté, on ne peut les exécuter tous. Dans le cas d'un moût sucré, on se contente, généralement, de doser le sucre d'après Balling et de déterminer l'acidité.

Dans le cas d'un moût fermenté, on détermine tout d'abord la fermentation dans le moût filtré. En effet, si celle-ci n'est que de 1° Balling ou même moins, alors le moût est bien fermenté et d'autres déterminations sont inutiles.

Pour plus de sûreté, on détermine encore la teneur en alcool d'un moût bien fermenté, car, si celle-ci était trop faible, on pourrait conclure à la dilution de l'échantillon de moût envoyé.

Dans le cas de moûts mal fermentés, on a l'habitude d'effectuer les déterminations suivantes :

fermentation,
degré d'acidité,
recherche de la diastase,
dosage de l'alcool en volume o/o.

De plus, on prend 300 cm³ de moût filtré qu'on additionne de soude normale de façon à ce que le degré d'acidité du liquide ne soit plus que de 0,3 et on élimine l'alcool par évaporation au bain-marie. Il est préférable, lorsque le moût est réduit au tiers, de le reprendre avec de l'eau chaude et d'évaporer à nouveau ; de cette façon, on est plus certain d'avoir chassé tout l'alcool.

Après refroidissement, on ramène le volume à 300 cm³ et on effectue les essais suivants :

a) On soumet à la fermentation, pendant 24 heures, 100 cm³ de liquide avec 2 gr. de levure pressée, dans un ballon à distiller muni d'un tampon d'ouate, on ajoute alors 50 cm³ d'eau, on distille et dans le distillat on détermine l'alcool.

Ces essais sont suffisants dans le cas d'un moût fermenté contenant encore suffisamment de diastase. Si ce n'est pas le cas, il faut effectuer, en plus, les essais de fermentation suivants :

b) On traite de la même façon 100 cm³ de liquide avec 10 cm³ d'extrait de malt.

c) On effectue la même opération sur 100 cm³ d'extrait de malt.

Il faut retrancher de la quantité d'alcool trouvée en *b)* le dixième de celle trouvée en *c)*.

Les quantités d'alcool obtenues indiquent combien 100 cm³ de moût filtré auraient pu produire encore d'alcool, c'est-à-dire combien il y avait encore de substances fermentescibles (1 o/o d'alcool en volume vaut 1°82 Balling).

Si la teneur en alcool de *a)* était très inférieure à $b - \frac{c}{10}$, cela prouverait que la mauvaise fermentation était due au manque de diastase.

Dans le cas de moûts bien fermentés, la teneur en alcool, trouvée par ce procédé, est au plus de 0,3 o/o en volume ; souvent la quantité d'alcool est encore moindre et même nulle.

On peut déterminer la concentration primitive du moût en opérant comme pour la bière (p. 528), et en déduire la teneur en alcool et en extrait.

Cette détermination n'est cependant pas exacte, car, à la fin de la fermentation, on a l'habitude d'ajouter de l'eau dans la cuve.

Dans certains cas, on peut être amené à suivre la fermentation dans ses différentes phases ; il est alors nécessaire d'arrêter rapidement la fermentation à un moment donné en tuant la levure et en permettant au moût de se conserver. On peut y arriver par chauffage en vase clos, mais il est plus commode d'ajouter 10 cm³ de sublimé à 1 o/o par litre de moût.

Dans les recherches ultérieures qu'on fera sur ce moût, il faudra tenir compte, dans les calculs, de cette augmentation de volume.

Dans le résumé ci-dessous, extrait du livre de Maerker-Delbruck (la fabrication de l'alcool), on voit les conclusions que l'on peut déduire des résultats de l'analyse.

Numéros	Fermentation Balling	Alcool volume 0/0	Degré d'acidité	Diastase	Alcool obtenu en volume 0/0 avec le résidu extrait	
					directement	avec diastase
1	0,75	10,35	0,7	manque	0	0
2	1,7	11.05	1.0	suffisante	0,12	0,17
3	3,8	11,10	1,35	manque	0,9	—
4	2,8	11,60	1,1	présente	1,6	—
5	4,8	11,40	0,6	présente	2,0	—
6	4,4	11,10	1,1	manque	0.3	0,4
7	2,2	10,50	0,8	présente	0	0

Dans le moût n° 1, la fin de la fermentation est complètement atteinte et il n'y a plus de substances fermentescibles ; on n'aurait pas pu obtenir plus d'alcool, même s'il y avait eu encore de la diastase active.

Dans le moût nº 2, la fin de la fermentation est presque atteinte et on n'obtiendrait que de faible quantité d'alcool avec l'extrait ; l'acidité et la quantité de diastase étaient normales.

Dans le moût nº 3, la diastase a été détruite par l'excès d'acidité formée et elle ne pouvait par conséquent plus agir sur la dextrine ; cependant on aurait pu retirer encore 0,9 vol. o/o d'alcool.

Dans le moût nº 4, il y avait encore de la diastase, mais elle était tellement affaiblie par l'acidité qu'elle ne pouvait plus agir suffisamment. La levure était également affaiblie. On pourrait retirer une quantité d'alcool plus grande de sorte qu'il eut été possible d'avoir une fermentation inférieure à 0º Balling. On peut conclure de là qu'on avait employé des pommes de terre à coefficient de pureté élevé.

L'acidité du moût nº 5 est normale, il contient encore de la diastase. Cependant l'extrait ne fournit que peu d'alcool, même à l'aide de diastase. On peut en conclure que la nature des pommes de terre est la cause de la mauvaise fermentation, car elles contenaient de grandes quantités de substances non fermentescibles mais agissant sur le saccharomètre ; c'est le cas des pommes de terre pauvres en fécules et non encore arrivées à maturité. Il en est de même pour le moût nº 7.

Calcul du rendement en alcool d'après l'analyse :

On a traité (exemple de Mærcker-Delbruck) 50,5 quintaux de pommes de terre lavées, ce qui correspond à 50 quintaux de pommes de terre sèches. La cuve à fermentation a une contenance de 2521 litres et une hauteur intérieure de 144 cm. 5 (chiffres du procès-verbal de jaugeage) c'est-à-dire qu'à 1 cm. de hauteur correspond 17,45 litres de moût. Le vide dans la cuve, mesuré avant la distillation et après un bon brassage du moût s'élève à 4 cm. 5. Il y a donc dans la cuve $144,5 - 4,5 = 140$ cm. de hauteur du moût, c'est-à-dire $140 \times 17,45 = 2443$ litres de moût. Pratiquement, on peut compter, par quintal de pommes de terre, 2 litres de drêche (sans dépelage ; ou 1 litre 1 /2 avec dépelage) qu'il faut déduire ; soit ici $2 \times 50 = 100$ litres. Il reste donc $2443 - 100 = 2343$ litres de moût filtré. Si maintenant, d'après l'analyse, 100 cm³ de moût filtré contiennent 12,4 litres d'alcool, 2433 en contiennent 290,5 litres. Ils ont été obtenus dans un volume de moût de 2521 litres, donc le rendement d'un volume de moût de 100 litres est de $\frac{290,5 \times 100}{2521} = 11,5$ litres, ou bien, suivant l'expression des distillateurs, on a retiré 11,5 o/o du volume.

Très souvent, on calcule le rendement en alcool par kg. d'amidon employé. Ce dernier est évalué, grâce à l'analyse des matières premières ou aux indications du saccharomètre dans le moût, en admettant un quotient déterminé (voir le tableau suivant) et en faisant intervenir le poids spécifique du liquide, la drêche et le vide de la cuve.

Dans le cas des moûts à levure, il faut faire attention à la grande perte par acidification, c'est pourquoi dans le cas de l'orge, on n'introduit dans le calcul que 40 o/o d'amidon. 100 de malt vert = 66 d'orge.

Pour l'orge à brasser on compte 50 o/o d'amidon car il se produit des pertes par germination ; on fait le calcul de la façon suivante :

75 kg. de pommes de terre à 20 o/o . . .	=	15 kg. d'amidon
3 kg. d'orge à 50 o/o (à l'état de malt pour saccharifier).	=	1,5 kg. d'amidon
Total. . . .		16,5 kg. d'amidon
ou 25 kg. de maïs à 60 o/o.	=	15 kg. d'amidon
3 kg. d'orge à 50 o/o.	=	1,5 kg. d'amidon
Total. . . .		16,5 kg. d'amidon

En admettant que d'un kg. d'amidon puisse fournir : 600 cm^3, 560 cm^3 ou 500 cm^3 d'alcool absolu, on obtient donc 9,9, 9,24 ou 8,25 litres d'alcool absolu par hectolitre de moût, soit 9,9 o/o, 9,24 o/o ou 8,25 o/o du volume du moût.

On obtient par kgr. d'amidon :

en mauvaise fabrication . .	400 cm^3 d'alcool absolu
en moyenne fabrication. . .	500 cm^3 »
en bonne fabrication . . .	560 cm^3 »
en très bonne fabrication . .	600 cm^3 »

Les pertes se répartissent sur l'amidon non désagrégé, sur le sucre non fermenté et sur ce que l'on appelle l'impureté de la fermentation.

Quotient d'impureté.—MÆRCKER désigne, sous ce nom, le nombre qui indique combien, sur 100 parties de sucre disparu pendant la fermentation, il y en a qui n'ont pas été décomposées par la fermentation alcoolique. Pour calculer la quantité de sucre fermenté, on retranche le sucre dosé dans le moût sucré. On compare ensuite le rendement théorique, calculé d'après le sucre fermenté, avec la quantité réellement obtenue.

Bilan de l'utilisation de l'amidon. — Sur 100 parties d'amidon employées on a :

	En mauvaise fabrication	En bonne fabrication
1° Amidon non désagrégé.	7,5	2,0
2° Amidon non fermenté	12,0	7,1
3° Amidon perdu par l'impureté de la fermentation	20,7	11,8
Total des pertes . . .	40,2	20,9
Soit transformé en alcool	59,8	79,1

III. Moûts à levure et levure artificielle. — Dans les distilleries, on prépare un moût à levure avec un moût sucré en ajoutant du malt et des matières nutritives nécessaires pour assurer un développement vigoureux à la levure.

Pour protéger la levure, dans son développement, contre les organismes étrangers, on maintient, lors de la préparation du moût, une température

Calcul de la teneur en amidon, d'après les indications du saccharomètre.

Avec la table suivante on pourra calculer la valeur-fécule du moût.

Degré saccharo-métrique	Quotient 100		Quotient 95		Quotient 90		Quotient 85		Quotient 80	
	Kilogr. d'amidon contenus dans 100 litres de moût	Teneur du moût filtré en alcool (en volume 0/0) quand on retire 580 cm³ d'alcool absolu par kg. d'amidon	Kilogr. d'amidon contenus dans 100 litres de moût	Teneur du moût filtré en alcool (en volume 0/0) quand on retire 580 cm³ d'alcool absolu par kg. d'amidon	Kilogr. d'amidon contenus dans 100 litres de moût	Teneur du moût filtré en alcool (en volume 0/0) quand on retire 580 cm³ d'alcool absolu par kg. d'amidon	Kilogr. d'amidon contenus dans 100 litres de moût	Teneur du moût filtré en alcool (en volume 0/0) quand on retire 580 cm³ d'alcool absolu par kg. d'amidon	Kilogr. d'amidon contenus dans 100 litres de moût	Teneur du moût filtré en alcool (en volume 0/0) quand on retire 580 cm³ d'alcool absolu par kg d'amidon
28	28,22	16,36	26,81	15,54	25,40	14,72	23,99	13,91	22,58	13,09
27	27,19	15,77	25,73	14,98	24,47	14,19	23,11	13,40	21,75	12,61
26	26,01	15,08	24,70	14,32	23,41	13,57	22,11	12,82	20,81	12,06
25	24,87	14,42	23,63	13,70	22,38	12,98	21,14	12,26	19,90	11,54
24	23,77	13,79	22,58	13,10	21,39	12,41	20,21	11,72	19,01	11,03
23	22,71	13,17	21,57	12,51	20,44	11,85	19,30	11,19	18,17	10,54
22	21,62	12,54	20,55	11,92	19,46	11,29	18,38	10,66	17,30	10,03
21	20,57	11,93	19,54	11,33	18,51	10,74	17,48	10,14	16,45	9,54
20	19,49	11,30	18,52	10,74	17,54	10,17	16,57	9,61	15,59	9,04
19	18,45	10,70	17,53	10,17	16,61	9,63	15,68	9,09	14,76	8,56
18	17,39	10,09	16,52	9,58	15,65	9,08	14,78	8,57	13,91	8,07
17	16,35	9,48	15,53	9,04	14,72	8,54	13,90	8,06	13,08	7,59
16	15,35	8,90	14,57	8,45	13,81	8,01	13,05	7,57	12,28	7,12
15	14,33	8,31	13,61	7,89	12,90	7,48	12,18	7,06	11,46	6,65
14	13,32	7,73	12,65	7,34	11,99	6,95	11,32	6,57	10,66	6,18
13	12,32	7,15	11,70	6,79	11,09	6,43	10,47	6,07	9,86	5,72
12	11,32	6,57	10,75	6,24	10,19	5,91	9,62	5,58	9,06	5,25

assez élevée pour empêcher, autant que possible, le développement des germes contenus et on cherche également à empêcher leur reproduction par l'introduction d'agents vénéneux. Dans ce but, on a recours particulièrement à l'acide lactique et quelquefois aussi aux acides fluorhydrique, chlorhydrique, sulfurique, butyrique, etc. La concentration d'un moût à levure doit être aussi forte que possible, car la levure se maintient plus facilement pure dans un moût concentré que dans un moût dilué. Cela est dû à ce que l'alcool est un poison violent pour les bactéries, et que les organismes, qui arrêtent la fermentation, ne se développent plus lorsqu'il s'est formé une certaine quantité d'alcool.

Il est important que le moût à levure possède un certain degré d'acidité qu'on laisse se développer à l'aide du ferment lactique contenu dans chaque moût, et ce, à la température la plus favorable pour la fermentation lactique, c'est-à-dire 50 à 55° C., ou bien que l'on produit par addition d'une culture pure du ferment lactique. Pendant 24 heures, l'acidité augmente de 0,3 à 0,4 degré jusqu'à 2,4 et 2,7 degrés d'acidité. Lorsque ce degré est atteint, on chauffe le moût à 75° C. pour tuer les ferments lactiques.

Lors de l'essai des moûts à levure et de la levure artificielle, il suffit généralement de déterminer la fermentation ou l'acidité (comme pour les moûts fermentés) et d'effectuer l'étude microscopique.

IV. Essai microscopique des moûts. — Dans l'essai microscopique des moûts, il faut non seulement faire attention à la désagrégation des cellules contenant de l'amidon, à la solubilisation des grains d'amidon et à la nature des cellules de levure, mais il faut encore s'occuper de la nature et du nombre des bactéries.

Comme bactéries, on trouvera les bâtonnets du ferment lactique généralement allongés, les bactéries butyriques et acétiques sous forme de bâtonnets courts et sous forme globulaire. Le ferment lactique n'existe qu'en petite quantité dans les moûts chauds, il existe en plus grand nombre dans les moûts à levure acides et dans les levures-mères ; dans le moût en fermentation il se produit une augmentation modérée des bâtonnets allongés. Quand il se produit des troubles dans la fabrication, on trouve, aussi bien dans les moûts à levure que dans les moûts en fermentation, notamment dans le cas d'un faible développement de bâtonnets allongés, des formes globulaires dont la vie très stable enraye considérablement l'activité de la levure Le développement des bactéries nuisibles est favorisé par l'emploi de malt de mauvaise qualité, de récipients malpropres, d'appareils à réfrigération défectueux ou par une mauvaise marche de la fermentation.

Au début de la fermentation, la levure se présente sous la forme de cellules disposées en chapelet, sans vacuoles et dont le protoplasme ne présente pas de granulation. Par la suite, elle devient pleine et régulièrement ronde avec quelques petites vacuoles. La maturité de la levure, qui est importante, aussi bien dans la fabrication de la levure pressée que pour enlever la levure-mère des moûts à levure en fermentation, se recon-

naît à la fin de la croissance des cellules ; elles sont isolées, de même grosseur et de forme pleine.

Dans presque toutes les usines, on travaille aujourd'hui avec de la levure pure.

Méthode numérique. — Cette méthode consiste à compter directement avec le microscope les cellules de levure qui se trouvent en suspension et uniformément réparties dans de l'eau contenue dans un très petit récipient de dimensions connues.

L'appareil servant à compter les cellules se compose d'un porte-objet sur lequel est fixé, avec du mastic, un couvre objet de 0 mm. 2 d'épaisseur et au milieu duquel on a pratiqué une ouverture ronde ; l'appareil est fermé, à sa partie supérieure, au moyen d'un couvre-objet s'appliquant exactement sur la cuvette (fig. 275).

Lorsqu'on applique le couvre-objet sur la cuvette, on obtient une cavité, close de toute parts, qui sert à recevoir le liquide soumis à l'essai. A l'intérieur de la cuvette, le porte-objet est muni d'un réseau micrométrique dont chaque carré a 0 mm. 05 de côté.

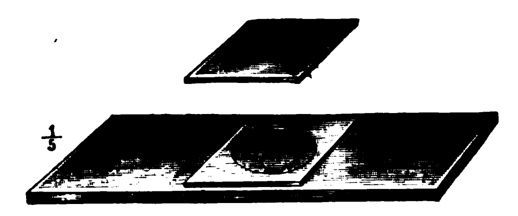


Fig. 275. — Appareil servant à compter les cellules de levure.

Lorsqu'à l'aide de cet appareil, on veut compter les cellules de levure dans les moûts pour contrôler la multiplication des cellules, on a besoin des objets suivants : Une éprouvette de 50 cm³, une fiole jaugée d'un demi-litre, un entonnoir, une baguette de verre.

L'exécution de l'essai a lieu de la façon suivante : Comme, dans les liquides en fermentation, la levure est toujours répartie irrégulièrement, il faut, avant le prélèvement de l'échantillon, remuer fortement le moût pendant un certain temps. On mesure alors 50 cm³ du moût prélevé et, à l'aide de l'entonnoir, on les introduit dans la fiole jaugée, on rince avec de l'eau et on complète jusqu'au trait. Après avoir agité fortement le moût dilué, on en dépose une goutte, avec la baguette de verre, dans la cuvette servant à compter les cellules. On fait glisser vivement le couvercle sur la cuvette en ayant soin de ne pas emprisonner de bulles d'air. On attend alors pendant quelques minutes que les cellules en suspension se soient déposées et on procède au dénombrement en employant de préférence un grossissement de 300 fois ; on peut à la rigueur n'employer qu'un grossissement de 150 fois, mais c'est le minimum. Il s'agit de déterminer le nombre moyen de cellules de levure se trouvant dans un des carrés du réseau micrométrique. Chaque carré du réseau constitue la base d'un prisme de

o mm^2 0025 de section et de o mm. 2 de hauteur ; le volume est donc de o mm^3 0005. C'est l'unité de volume de l'appareil.

Pour déterminer le nombre moyen de cellules de levure contenues dans l'unité de volume, on ne fait pas le dénombrement dans un seul carré, mais dans des séries de carrés placés les uns à côté des autres et divisés en leur milieu par une ligne (fig. 276) ; il est ainsi plus facile pour l'œil de les repérer. Par exemple, on compte les cellules contenues dans les cinq carrés limités par *a b c d*, et on recommence encore cette opération à cinq autres endroits de la préparation dans laquelle on a finalement compté 30 carrés. Remarquons que souvent les cellules ne sont pas à l'intérieur des carrés mais sur les lignes qui les limitent. Dans ce cas on opère en comptant par exemple dans la surface *a b c d* les cellules qui se trouvent sur les côtés *a b* et *b c* et en négligeant celles qui se trouvent sur les côtés *c d* et *d a*. On fait alors une seconde préparation sur laquelle on opère de même et on continue jusqu'à ce que le nombre moyen de cellules contenues dans cinq carrés ne varie plus notablement. En général, il suffit de quatre préparations.

Exemple :

	Préparation I	Préparation II	Préparation III	Préparation IV
Nombre de cellules contenues dans cinq carrés	16 16 11 14 20 23	21 17 28 18 23 29	17 22 16 21 23 24	19 19 15 22 25 20
Nombre moyen dans cinq carrés. . . .	16,6	22,6	20,5	20

Si l'on considère maintenant que le chiffre obtenu représente le nombre de cellules contenues dans cinq carrés et que le moût a été dilué à dix fois son volume, le nombre de cellules du moût primitif contenues dans l'unité de volume est donc de $\frac{20 \times 10}{5} = 40$.

Préparations	Nombre moyen de cellules dans cinq carrés
1	16,6
1 + 2	19,6
1 + 2 + 3	19,9
1 + 2 + 3 + 4	19,9 ou 20 (moyenne générale de toute l'opération).

Par cette méthode, on détermine :

1° A quelle période de la fermentation correspond l'accroissement des cellules de levure.

2° A quel moment cette augmentation est terminée.

3° Si l'on a ensemencé un nombre suffisant de cellules.

4° S'il s'est formé pendant la fermentation un nombre suffisant de cellules.

5° Si les modifications qui ont pu être apportés dans la fabrication ou dans les matières premières ont déterminé un accroissement ou une diminution dans la formation des cellules de levure.

6° Combien on enlève de levure en écumant le moût.

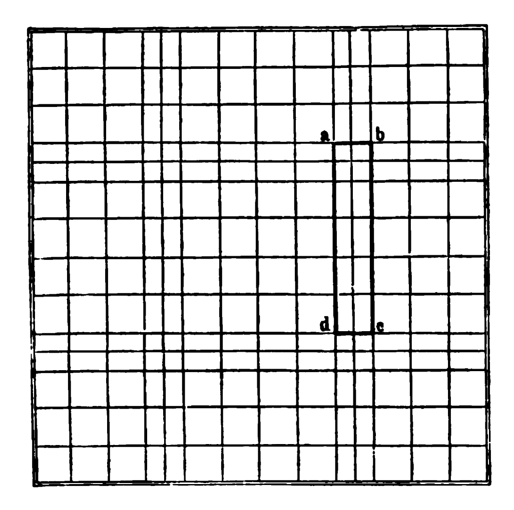


Fig. 276. — Réseau micrométrique.

V. Eaux des appareils de rectification. — Pour rechercher les impuretés dans ces eaux, on détermine leur résidu total et leur résidu à la calcination. La perte à la calcination permet quelquefois de tirer diverses conclusions. De plus, on détermine la substance organique facilement décomposable et, dans certaines circonstances, on recherche la présence d'acides volatils, par distillation avec de l'acide sulfurique.

Produits

I. — Alcool

A) **Force de l'alcool.** — Pour déterminer la force des eaux-de-vie, on se sert de l'alcoomètre. Cet instrument s'enfonce plus profondément dans les eaux-de-vie fortes que dans les eaux-de-vie faibles, car la densité de l'alcool est moindre que celle de l'eau ; il prend donc une position variable suivant la force de l'eau-de-vie. En outre, cette position varie égale-

ment avec la température. Toutes les déterminations à l'alcoomètre devront donc être accompagnées de la mesure de la température. Dans ce but, l'alcoomètre est réuni à un thermomètre et l'ensemble constitue le thermo-alcoomètre. La force de l'alcool peut être exprimée en volume pour 100 (degrés volumétriques) ou en poids pour 100 (degrés pondéraux)

Les degrés volumétriques indiquent le rapport entre le volume d'alcool contenu dans une eau-de-vie et le volume de cette eau-de-vie.

Les données centésimales de l'alcoomètre se rapportent à une certaine température dite température normale. Cette température normale est, en Allemagne, de 15°5 C. pour les degrés volumétriques et de 15° C. pour les degrés pondéraux. La force lue sur l'alcoomètre, à la température normale, est la force vraie ou réelle ; les indications lues à d'autres températures constituent les forces apparentes à ces températures.

[L'alcoomètre allemand [1] a été longtemps l'alcoomètre volumétrique de Tralles : il a été remplacé par celui de Richter qui donne le résultat en poids et ceux qui, par habitude, se servent encore de l'ancien alcoomètre sont obligés de passer des richesses en volumes aux richesses en poids au moyen de la table de la page 777].

Depuis le 1er juillet 1889, l'alcoomètre pondéral est exclusivement employé en Allemagne : température normale 15° C., poids spécifique de l'alcool absolu 0,79425. Mais, pour essayer l'alcool avec le thermo-alcoomètre, il faut une quantité de liquide plus grande que celle qu'on a quelquefois à sa disposition. On détermine alors la densité par la méthode du flacon et on en déduira la teneur en alcool au moyen de la table des poids spécifiques des mélanges d'alcool et d'eau, table calculée par le Dr Karl Windish d'après les nombres adoptés par la commission impériale (Voir les tableaux suivants pour plus de détails).

[Les prototypes étalons allemands pondéraux se composent de six alcoomètres, divisés en dixièmes de degrés, permettant une approximation à un millième près.

En France, l'alcoomètre centésimal de Gay-Lussac a été adopté, à titre officiel, par la loi du 24 juin 1824 ; les travaux de Gay-Lussac, étudiés et vérifiés par les savants du monde entier, ont fait adopter son alcoomètre dans un grand nombre de pays étrangers. En 1881, cet alcoomètre a été remplacé par l'alcoomètre légal rendu obligatoire pour les déclarations fiscales et dans les transactions commerciales par la loi du 27 décembre 1884. Le *Journal officiel* de cette date publie bien une table indiquant les densités des mélanges d'eau et d'alcool de 0 à 100°, mais comme elles diffèrent assez sensiblement de celles qui avaient été calculées par Gay-Lussac, sans qu'on ait jamais rien publié à ce sujet, nous donnons plus loin la table de correspondance des deux graduations.

[1] *Aichordnung fur des Deutsche Reich* du 27 décembre 1884. *Merzwerkzeuge zur. bestimmung des Starkegrades Weingeistiger Flussigkeiten. Alkohometer und Thermometer*, page 50, § 69.

L'échelle centésimale de l'alcoomètre légal français est subdivisée en trois instruments respectivement de 0 à 35, 35 à 70 et 70 à 100° ; elle est également fractionnée en 5 alcoomètres de *0 à 20, 20 à 40, 40 à 60, 60 à 80, 80 à 100°* (fig. 277). Chaque degré est divisé en 1/5 ; enfin, pour les essais extrêmement précis, on construit des instruments très sensibles ne por-

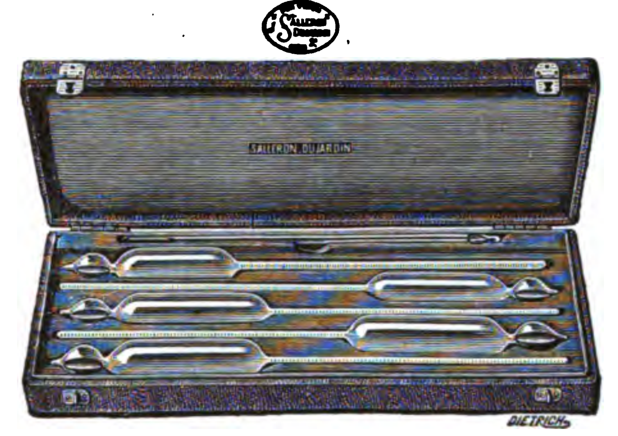


Fig. 277. — Alcoomètre légal (Trousse de 5 instruments).

tant que 10° subdivisés en 1/10° de degré, l'échelle totale des 10 alcoomètres dépasse alors 1 mètre de longueur.

L'alcoomètre légal porte, gravés sur sa carène, le nom du constructeur, un numéro d'ordre, le poids en milligrammes et, sur sa tige, des repères gravés destinés à s'assurer si l'échelle n'a pas été déplacée, soit accidentel-

Numéro d'ordre	N° 3758,
	Dujardin
Poids de l'alcoomètre	Gr 68gr,312
Les lettres A, B, C, D, etc. indiquent les mois Janvier, Février, etc. — Année	C 1905

Fig. 278. — Inscriptions gravées par l'Etat sur le cylindre des alcoomètres contrôlés.

lement, soit intentionnellement. Les agents vérificateurs inscrivent également, sur la carène, le signe de la bonne foi « deux mains enlacées », le mois désigné par une des premières lettres de l'alphabet et l'année déterminée par les deux derniers chiffres du millésime (fig. 278. Les thermomètres, qui accompagnent l'alcoomètre, sont également contrôlés par l'Etat; comme pour l'alcoomètre, la graduation entre les degrés ne doit pas être inférieure à 3 millimètres.

L'alcoomètre légal 1884, tel que celui de GAY-LUSSAC, donne, en litre par hectolitre, et à la température de 15°, la richesse en alcool du liquide dans lequel il est plongé. La graduation est centésimale ; le zéro correspond à l'eau distillée et le point 100 à l'alcool absolu pris à la même température (densité 794,33 ; GAY-LUSSAC avait trouvé 794,70).



Fig. 279. Echelle alcoométrique.

L'instrument est gradué et étalonné à la température de + 15 ; afin de pouvoir opérer à des températures différentes, GAY-LUSSAC a calculé des tables qui sont restées les mêmes pour l'emploi de l'alcoomètre de 1884 et qui permettent de faire de suite, sans calculs, les corrections de température indispensables pour obtenir des résultats exacts concordants à ce qu'ils seraient réellement si la température du liquide était ramenée à 10°. Il suffit donc de prendre avec un thermomètre la température du liquide en même temps que son degré-alcool avec l'alcoomètre et de reporter les deux indications sur la table (voir page

GAY-LUSSAC n'a calculé sa table que de degré en degré, DUJARDIN l'a calculé par 1/10e de degré de 0 à 30 ; il a également établi pour l'essai des eaux-de-vie et des alcools d'industrie une règle calculée aussi par dixièmes, qui évite l'emploi des tables et rend la sensibilité des lectures plus grandes en évitant tout calcul à l'opérateur lorsqu'il a à apprécier des fractions de degré par interpolation (fig. 279) [1].

On a vu que l'alcoométrie *légale* en France était *volumétrique* ; on peut en transformer les indications en richesses *pondérales* d'alcool par hectolitre, en utilisant la table publiée par M. BLONDEAU dans le *Bulletin de l'association des chimistes de sucrerie et de distillerie*, de septembre 1908 (n° 3, tome XXVI). Cette table évite ainsi la construction de deux alcoomètres et permet ainsi de donner satisfaction à ceux qui, dans les opérations commerciales, préfèrent avoir recours à l'alcoométrie pondérale.

Méthode officielle française de détermination du titre alcoolique [2]. — « On détermine le titre alcoolique *apparent* en notant les indications données par le thermomètre et l'alcoomètre. On a amené, au préalable, le liquide à une température aussi voisine que possible de 15°. On se reporte ensuite aux tables de GAY-LUSSAC pour faire la correction de température. »

« Pour déterminer le titre alcoolique *réel*, on distille 250 cm³ de liquide, mesurés à une température aussi voisine que possible de 15°. Si le titre alcoolique de l'alcool à examiner atteint ou dépasse 65°, on en

[1] On trouvera dans le *Guide pratique d'alcoométrie*, publié sous les auspices de la Direction Générale des Contributions indirectes, tous les documents, lois, décrets, tables que l'on peut avoir à consulter.

[2] *Journal officiel* du 18 février 1907.

TABLE

donnant la teneur réelle en alcool et en eau des mélanges d'alcool et d'eau et la contraction produite.

Poids spécifique	100 volumes contiennent en volume		Contraction	Poids spécifique	100 volumes contiennent en volume		Contraction
	Alcool	Eau			Alcool	Eau	
1,0000	0	100,000	0,000	0,9323	51	52,705	3,705
0,9985	1	99,055	055	9303	52	51,711	711
9970	2	98,111	111	9283	53	50,716	716
9956	3	97,176	176	9263	54	49,722	722
9942	4	96,242	242	9242	55	48,717	717
9928	5	95,307	307	9221	56	47,712	712
9915	6	94,382	382	9200	57	46,708	708
9902	7	93,458	458	9178	58	45,693	693
9890	8	92,543	543	9156	59	44,678	678
9878	9	91,629	629	9134	60	43,664	664
9866	10	90,714	714	9112	61	42,649	649
9854	11	89,799	799	9090	62	41,635	635
9843	12	88,895	895	9067	63	40,610	610
9832	13	87,990	990	9044	64	39,586	586
9821	14	87,086	1,086	9021	65	38,561	561
9811	15	86,191	191	8997	66	37,526	526
9800	16	85,286	286	8973	67	36,492	492
9790	17	84,392	392	8949	68	35,457	457
9780	18	83,497	497	8925	69	34,423	423
9770	19	82,603	603	8900	70	33,378	378
9760	20	81,708	708	8875	71	32,333	333
9750	21	80,813	813	8850	72	31,289	289
9740	22	79,919	919	8825	73	30,244	244
9729	23	79,014	2,014	8799	74	29,190	190
9719	24	78,119	119	8773	75	28,135	135
9709	25	77,225	225	8747	76	27,080	080
9698	26	76,320	320	8720	77	26,016	016
9688	27	75,426	426	8693	78	24,951	2,951
9677	28	74,521	521	8665	79	23,877	877
9666	29	73.617	617	8639	80	22,822	822
9655	30	72,712	712	8611	81	21,747	747
9643	31	71,797	797	8583	82	20,673	673
9631	32	70,883	883	8555	83	19,598	598
9618	33	69,958	958	8526	84	18,514	514
9605	34	69,034	3,034	8496	85	17,419	419
9592	35	68,109	109	8466	86	16,324	324
9579	36	67,184	184	8436	87	15,230	230
9565	37	66,250	250	8405	88	14,125	125
9550	38	65,305	305	8373	89	13,011	011
9535	39	64,361	361	8339	90	11,876	1,876
9519	40	63,406	406	8306	91	10,751	715
9503	41	62,451	451	8272	92	9,617	617
9487	42	61,497	497	8237	93	8,472	472
9470	43	60,532	532	8201	94	7,318	318
9452	44	59,558	558	8164	95	6,153	153
9435	45	58,593	593	8125	96	4,968	0,968
9417	46	57,618	618	8084	97	3,764	764
9399	47	56,644	644	8041	98	2,539	539
9381	48	55,669	669	7995	99	1,285	285
9362	49	54,685	685	7946	100	0,000	000
9343	50	53,700	700				

TABLE

donnant la relation qui existe entre les degrés pondéraux et les degrés volumétriques allemands, d'après les plus récentes déterminations.

(Degrés pondéraux à 15° C., degrés volumétriques à 15°5 C.)

Degrés volumétriques	Degrés pondéraux	
0	0,04	0,81
1	0,85	0,81
2	1,66	0,81
3	2.47	0,80
4	3,27	0,81
5	4,08	0,80
6	4 88	0.81
7	5,69	0,81
8	6,50	0,81
9	7,31	
		0,81
10	8,12	0,82
11	8,94	0,81
12	9,75	0,82
13	10,57	0,82
14	11,39	0,83
15	12,22	0,83
16	13,05	0,83
17	13,88	0,84
18	14,72	0,83
19	15,55	
		0,84
20	16,39	0,84
21	17,23	0,85
22	18,06	0,84
23	18,92	0,84
24	19,76	0,84
25	20,60	0.84
26	21,44	0,84
27	22,28	0,85
28	23,13	0,86
29	23,99	
		0,86
30	24,85	0.86
31	25,71	0,86
32	26,57	0,86
33	27,43	0,86
34	28,29	0,87
35	29.16	0,87
36	30.03	0,87
37	30,90	0,87
38	31,78	0,88
39	32,66	
		0,88
40	33,54	0,89
41	34,43	0,90
42	35,33	0,90
43	36.23	0,90
44	37,13	0,91
45	38,04	0,90
46	38,94	0,92
47	39,86	0.92
48	40,78	0,93
49	41,71	
		0,93
50	42,64	0,94
51	43,58	0,95
52	44,53	0,95
53	45,48	0,96
54	46,44	0,96
55	47,40	0,97
56	48,37	0,98
57	49,35	0,98
58	50,33	0,99
59	51,32	
		0,99
60	52,31	1,00
61	53,31	1,01
62	54,32	1,01
63	55,33	1,02
64	56,35	1,02
65	57,37	1,03
66	58,40	1,04
67	59,44	1,04
68	60,48	1,05
69	61,53	
		1,06
70	62,59	1,07
71	63,66	1,08
72	64,74	1,09
73	65,83	1,09
74	66,92	1,10
75	68,02	1,11
76	69.13	1,13
77	70,26	1.13
78	71,39	1.14
79	72,53	
		1,15
80	73,68	1,16
81	74,84	1,16
82	76,00	1,18
83	77,18	1,19
84	78,37	1,21
85	79,58	1,22
86	80.80	1,23
87	82,03	1,25
88	83,28	1,26
89	84,54	
		1,28
90	85,82	1,30
91	87,12	1.32
92	88,44	1,35
93	87,79	1,37
94	91.16	1,40
95	92,56	1,43
96	93,99	1,46
97	95,45	1.50
98	96,95	1,56
99	98,51	
		1,62
100	100,13	

TABLE

servant à déterminer la teneur réelle en alcool, d'après les indications de l'alcoomètre pondéral allemand.

Température °C	Indications de l'alcoomètre pondéral									
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
	Teneur réelle en degrés pondéraux									
0	11	12,5	14	15	16,5	18	19,5	20,5	22	23
+ 1	11	12,5	13,5	15	16,5	18	19	20,5	21,5	23
2	11	12,5	13,5	15	16,5	17,5	19	20	21,5	22,5
3	11	12,5	13,5	15	16	17,5	18,5	20	21	22,5
4	11	12	13,5	14,5	16	17,5	18,5	19,5	21	22
5	11	12	13,5	14,5	16	17	18,5	19,5	20,5	22
6	11	12	13,5	14,5	15,5	17	18	19	20,5	21,5
7	11	12	13	14,5	15,5	16,5	18	19	20	21
8	10,5	12	13	14	15,5	16.5	17,5	18,5	20	21
9	10,5	12	13	14	15	16	17,5	18,5	19,5	20,5
10	10,5	11,5	12,5	14	15	16	17	18	19,5	20,5
11	10,5	11,5	12,5	13.5	15	16	17	18	19	20
12	10,5	11,5	12,5	13,5	14,5	15,5	16,5	17,5	19	20
13	10	11,5	12,5	13,5	14,5	15,5	16,5	17,5	18,5	19,5
14	10	11	12	13	14	15	16	17,5	18,5	19,5
15	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
16	10	11	12	13	14	15	16	17	17,5	18,5
17	10	10,5	11,5	12,5	13,5	14,5	15,5	16,5	17,5	18,5
18	9,5	10,5	11,5	12,5	13,5	14,5	15,5	16,5	17	18
19	9,5	10,5	11,5	12,5	13	14	15	16	17	18
20	9,5	10,5	11	12	13	14	15	16	16,5	17,5
21	9	10	11	12	13	13,5	14.5	15,5	16,5	17,5
22	9	10	11	12	12.5	13,5	14,5	15,5	16	17
23	9	10	10,5	11,5	12,5	13,5	14	15	16	17
24	9	9,5	10,5	11,5	12	13	14	15	15,5	16,5
25	8,5	9,5	10,5	11	12	13	13,5	14,5	15,5	16,5
26	[illegible],5	9,5	10	11	12	12,5	13,5	14,5	15	16
27	8,5	9	10	11	11,5	12.5	13,5	14	15	16
28	8	9	10	10,5	11,5	12,5	13	14	14,5	15,5
29	8	9	9,5	10,5	11	12	13	13,5	14,5	15,5
30	8	8,5	9,5	10,5	11	12	12,5	13,5	14	15

TABLE

servant à déterminer la teneur réelle en alcool d'après les indications de l'alcoomètre pondéral allemand

Température °C	Indications de l'alcoomètre pondéral									
	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
	Teneur réelle en degrés pondéraux									
0	24,5	25,5	26,5	28	29	30	31	32	33	34
+ 1	24	25,5	26,5	27,5	28,5	29,5	31	32	33	34
2	24	25	26	27	28,5	29,5	30,5	31,5	32,5	33,5
3	23,5	24,5	26	27	28	29	30	31	32	33
4	23	24,5	25,5	26,5	27,5	28,5	30	31	32	33
5	23	24	25	26	27,5	28,5	29,5	30,5	31,5	32,5
6	22,5	24	25	26	27	28	29	30	31	32
7	22,5	23,5	21,5	25,5	26,5	27,5	28,5	30	31	32
8	22	23	24	25,5	26,5	27,5	28,5	29,5	30.5	31,5
9	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
10	21,5	22,5	23,5	24,5	25,5	26,5	27,5	28,5	29,5	30,5
11	21	22	23,5	24,5	25,5	26,5	27,5	28,5	29,5	30,5
12	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
13	20,5	21,5	22,5	23,5	24,5	25,5	26,5	27,5	28,5	29,5
14	20,5	21,5	22,5	23,5	24,5	25,5	26,5	27,5	28,5	29,5
15	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
16	19,5	20,5	21,5	22,5	23,5	24,5	25,5	26,5	27,5	28,5
17	19,5	20,5	21,5	22,5	23,5	24,5	25,5	26,5	27,5	28,5
18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
19	19	20	21	21,5	22,5	23,5	24,5	25,5	26,5	27,5
20	18,5	19,5	20,5	21,5	22,5	23,5	24,5	25,5	26	27
21	18,5	19	20	21	22	23	24	25	26	27
22	18	19	20	21	21,5	22,5	23,5	24,5	25,5	26,5
23	17,5	18,5	19,5	20,5	21,5	22,5	23,5	24	25	26
24	17,5	18,5	19	20	21	22	23	24	25	26
25	17	18	19	20	21	21,5	22,5	23,5	24,5	25,5
26	17	18	18,5	19,5	20,5	21,5	22,5	23	24	25
27	16,5	17,5	18,5	19	20	21	22	23	24	25
28	16,5	17	18	19	20	20,5	21,5	22,5	23,5	24,5
29	16	17	18	18,5	19,5	20.5	21,5	22	23	24
30	16	16,5	17,5	18,5	19	20	21	22	23	24

TABLE

servant à déterminer la teneur réelle en alcool d'après les indications de l'alcoomètre pondéral allemand.

Tempé-rature °C	Indications de l'alcoomètre pondéral									
	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
	Teneur réelle en degrés pondéraux									
—12	39,5	40,5	41,5	42,5	43,5	44,5	45,5	46,5	47,5	48,5
11	39,5	40,5	41,5	42,5	43	44	45	46	47	48
10	39	40	41	42	43	44	45	46	47	47,5
9	38,5	39,5	40,5	41,5	42,5	43,5	44,5	45,5	46,5	47,5
8	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
7	38	39	40	41	42	43	43,5	44,5	45,5	46,5
6	37,5	38,5	39,5	40,5	41,5	42,5	43,5	44,5	45,5	46,5
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46
4	36,5	37,5	38,5	39,5	40,5	41,5	42,5	43,5	44,5	45,5
3	36,5	37,5	38,5	39,5	40,5	41,5	42,5	43,5	44,5	45,5
2	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
1	35,5	36,5	37,5	38,5	39,5	40,5	41,5	42,5	43,5	44,5
0	35,5	36,5	37,5	38,5	39,5	40,5	41,5	42	43	44
+ 1	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44
2	34,5	35,5	36,5	37,5	38,5	39,5	40,5	41,5	42,5	43,5
3	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
4	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
5	33,5	34,5	35,5	36,5	37,5	38,5	39,5	40,5	41,5	42,5
6	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
7	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
8	32,5	33,5	34,5	35,5	36,5	37,5	38,5	39,5	40,5	41,5
9	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
10	32	33	33,5	34,5	35,5	36,5	37,5	38,5	39,5	40,5
11	31,5	32,5	33,5	34,5	35,5	36,5	37,5	38,5	39,5	40,5
12	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
13	30,5	31,5	32,5	33,5	34,5	35,5	36,5	37,5	38,5	39,5
14	30,5	31,5	32,5	33,5	34,5	35,5	36,5	37,5	38,5	39,5
15	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
16	29,5	30,5	31,5	32,5	33,5	34,5	35,5	36,5	37,5	38,5
17	29,5	30,5	31,5	32,5	33,5	34,5	35,5	36,5	37,5	38,5
18	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
19	28,5	29,5	30,5	31,5	32,5	33,5	34,5	35,5	36,5	37,5
20	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
21	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
22	27,5	28,5	29,5	30,5	31,5	32,5	33,5	34,5	35,5	36,5
23	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
24	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
25	26,5	27,5	28,5	29,5	30,5	31,5	32,5	33,5	34,5	35,5
26	26	27	28	29	30	31	32	34	34	35
27	26	26,5	27,5	28,5	29,5	30,5	31,5	32,5	33,5	34,5
28	25,5	26,5	27,5	28,5	29,5	30,5	31,5	32,5	33,5	34,5
29	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
30	24,5	25,5	26,5	27,5	28,5	29,5	30,5	31,5	32,5	33,5

TABLE

servant à déterminer la teneur réelle en alcool d'après les indications de l'alcoomètre pondéral allemand.

Température °C	Indications de l'alcoomètre pondéral									
	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49
	Teneur réelle en degrés pondéraux									
−12	49,5	50,5	51,5	52	53	54	55	56	57	58
11	49	50	51	52	53	54	55	56	56,5	57.5
10	48,5	49,5	50,5	51,5	52,5	53,5	54,5	55,5	56,5	57,5
9	48,5	49,5	50,5	51,5	52	53	54	55	56	57
8	48	49	50	51	52	53	54	55	56	56,5
7	47,5	48,5	49,5	50,5	51,5	52,5	53,5	54,5	55,5	56,5
6	47,5	48,5	49	50	51	52	53	54	55	56
5	47	48	49	50	51	52	53	54	55	55,5
4	46,5	47,5	48,5	49,5	50,5	51,5	52,5	53,5	54,5	53,5
3	46,5	47	48	49	50	51	52	53	54	55
2	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55
1	45,5	46,5	47,5	48.5	49,5	50,5	51,5	52,5	53,5	54.5
0	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
+ 1	45	46	47	48	49	50	51	52	53	53,5
2	44,5	45,5	46,5	47,5	48,5	49,5	50,5	51,5	52,5	53,5
3	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53
4	44	45	46	47	48	49	50	51	51,5	52,5
5	43,5	44,5	45,5	46,5	47,5	48,5	49,5	50,5	51,5	52,5
6	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52
7	43	44	45	46	46,5	47,5	48,5	49,5	50,5	51,5
8	42,5	43,5	44,5	45,5	46,5	47,5	48,5	49,5	50.5	51.5
9	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51
10	41,5	42,5	43,5	44,5	45,5	46,5	47,5	48,5	49,5	50,5
11	41,5	42,5	43,5	44,5	45,5	46,5	47,5	48,5	49,5	50,5
12	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
13	40,5	41,5	42,5	43,5	44,5	45,5	46,5	47,5	48,5	49,5
14	40,5	41,5	42,5	43,5	44,5	45,5	46,5	47,5	48,5	49,5
15	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49
16	39,5	40,5	41,5	42,5	43,5	44,5	45,5	46,5	47,5	48,5
17	39,5	40,5	41,5	42,5	43,5	44,5	45,5	46,5	47,5	48,5
18	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
19	38,5	39,5	40,5	41,5	42,5	43,5	44,5	45,5	46,5	47.5
20	38	39	40	41	42,5	43,5	44,5	45,5	46,5	47,5
21	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47,5
22	37,5	38,5	39,5	40,5	41,5	42,5	43,5	44,5	45,5	46
23	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46
24	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46
25	36,5	37,5	38,5	39,5	40,5	41,5	42,5	43,5	44,5	45,5
26	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
27	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
28	35,5	36,5	37,5	38,5	39,5	40,5	41,5	42,5	43,5	44,5
29	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44
30	34,5	35,5	36,5	37,5	38,5	40	41	42	43	44

TABLE

servant à déterminer la teneur réelle en alcool d'après les indications de l'alcoomètre pondéral allemand.

Température °C	Indications de l'alcoomètre pondéral									
	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59
	Teneur réelle en degrés pondéraux									
—12	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68
11	58,5	59,5	60,5	61,5	62,5	63,5	64,5	65,5	66,5	67,5
10	58,5	59,5	60,5	61,5	62,5	63,5	64,5	65	66	67
9	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67
8	57.5	58,5	59,5	60,5	61,5	62,5	63,5	64,5	65,5	66,5
7	57,5	58,5	59,5	60.5	61,5	62,5	63,5	64,5	65,5	66,5
6	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66
5	56,5	57,5	58,5	59,5	60,5	61,5	62,5	63,5	64,5	65,5
4	56,5	57,5	58,5	59,5	60,5	61,5	62,5	63,5	64,5	65,5
3	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65
2	55,5	56,5	57,5	58,5	59,5	60,5	61,5	62,5	63,5	64,5
1	55,5	56,5	57,5	58,5	59,5	60,5	61,5	62,5	63,5	64,5
0	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64
+ 1	54,5	55,5	56,5	57,5	58,5	59,5	60,5	61,5	62,5	63,5
2	54,5	55,5	56,5	57,5	58,5	59,5	60,5	61,5	62,5	63,5
3	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63
4	53,5	54,5	55,5	56,5	57,5	58,5	59,5	60,5	61,5	62,5
5	53,5	54,5	55,5	56,5	57,5	58,5	59,5	60,5	61,5	62,5
6	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62
7	52,5	53,5	54,5	55,5	56,5	57,5	58,5	59,5	60,5	61,5
8	52,5	53,5	54,5	55,5	56,5	57,5	58,5	59,5	60,5	61,5
9	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61
10	51,5	52,5	53,5	54,5	55,5	56,5	57,5	58,5	59,5	60,5
11	51,5	52,5	53,5	54,5	55,5	56,5	57,5	58,5	59,5	60,5
12	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
13	50,5	51,5	52,5	53,5	54,5	55,5	56,5	57,5	58,5	59,5
14	50,5	51,5	52,5	53,5	54,5	55,5	56,5	57,5	58,5	59,5
15	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59
16	49,5	50,5	51,5	52,5	53,5	54,5	55,5	56,5	57,5	58,5
17	49,5	50,5	51,5	52,5	53,5	54,5	55,5	56,5	57,5	58,5
18	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58
19	48,5	49,5	50,5	51,5	52,5	53,5	54,5	55,5	56,5	57,5
20	48,5	49,5	50,5	51,5	52,5	53,5	54,5	55,5	56,5	57,5
21	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57
22	47,5	48,5	49,5	50,5	51,5	52,5	53,5	54,5	55,5	56,5
23	47	48,5	49,5	50,5	51,5	52,5	53,5	54	55	56
24	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56
25	46,5	47,5	48,5	49,5	50,5	51,5	52,5	53,5	54,5	55,5
26	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55
27	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55
28	45,5	46,5	47,5	48,5	49,5	50,5	51,5	52,5	53.5	54,5
29	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
30	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54

TABLE

servant à déterminer la teneur réelle en alcool d'après les indications de l'alcoomètre pondéral.

Température °C	Indications de l'alcoomètre pondéral									
	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69
	Teneur réelle en degrés pondéraux									
−12	69	70	71	72	73	73,8	74,8	75,8	76,8	78
11	68,5	69,5	70,5	71,5	72,5	73,6	74,6	75,6	76,6	77,6
10	68	69	70	71	72	73,2	74,2	75,2	76,2	77,2
9	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77
8	67,5	68,5	69,5	70,5	71,5	72,6	73,6	74,6	75,6	76,6
7	67,5	68,5	69,5	70,5	71,5	72,2	73,4	74,4	75,4	76,4
6	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76
5	66,5	67,5	68,5	69,5	70,5	71,6	72,6	73,6	74,6	75,8
4	66,5	67,5	68,5	69,5	70,5	71,4	72,4	73,4	74,4	75,4
3	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
2	65,5	66,5	67,5	68,5	69,5	70,8	71,8	72,8	73,8	74,8
1	65,5	66,5	67,5	68,5	69,5	70,4	71,4	72,4	73,4	74,4
0	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74
+ 1	64,5	65,5	66,5	67,5	68,5	69,8	70,8	71,8	72,8	73,8
2	64,5	65,5	66,5	67,5	68,5	69,4	70,4	71,4	72,4	73,4
3	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73
4	63,5	64,5	65,5	66,5	67,5	68,8	69,8	70,8	71,8	72,8
5	63,5	64,5	65,5	66,5	67,5	68,4	69,4	70,4	71,4	72,4
6	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
7	62,5	63,5	64,5	65,5	66,5	67,8	68,8	69,8	70,8	71,8
8	62,5	63,5	64,5	65,5	66,5	67,4	68,4	69,4	70,4	71,4
9	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
10	61,5	62,5	63,5	64,5	65,5	66,8	67,8	68,8	69,8	70,8
11	61,5	62,5	63,5	64,5	65,5	66,4	67,4	68,4	69,4	70,4
12	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
13	60,5	61,5	62,5	63,5	64,5	65,6	66,6	67,6	68,6	69,6
14	60,5	61,5	62,5	63,5	64,5	65,4	66,4	67,4	68,4	69,4
15	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69
16	59,5	60,5	61,5	62,5	63,5	64,6	65,6	66,6	67,6	68,6
17	59,5	60,5	61,5	62,5	63,5	64,4	65,4	66,4	67,4	68,4
18	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68
19	58,5	59,5	60,5	61,5	62,5	63,6	64,6	65,6	66,6	67,6
20	58,5	59,5	60,5	61,5	62,5	63,2	64,2	65,2	66,2	67,2
21	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67
22	57,5	58,5	59,5	60,5	61,5	62,6	63,6	64,6	65,6	66,6
23	57	58	59	60	61	62,2	63,2	64,2	65,2	66,2
24	57	58	59	60	61	61,8	62,8	63,8	64,8	65,8
25	56,5	57,5	58,5	59,5	60,5	61,4	62,4	63,4	64,4	65,4
26	56	57	58	59	60	61,2	62,2	63,2	64,2	65,2
27	56	57	58	59	60	60,8	61,8	62,8	63,8	64,8
28	55,5	56,5	57,5	58,5	59,5	60,4	61,4	62,4	63,4	64,4
29	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64
30	55	56	57	58	58,5	59,8	60,8	61,8	62,8	63,6

TABLE

servant à déterminer la teneur réelle en alcool d'après les indications de l'alcoomètre pondéral allemand.

Température °C	Indications de l'alcoomètre pondéral									
	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79
	Teneur réelle en degrés pondéraux									
—12	79	80	81	82	82,8	83,8	84,8	85,8	86,6	87,8
11	78,6	79,6	80,6	81,6	82,6	83,6	84,6	85,6	86,4	87,4
10	78,2	79,2	80,2	81,2	82,2	83,2	84,2	85,2	86,2	87,2
9	78	79	80	81	82	83	84	85	85,8	86,8
8	77,6	78,6	79,6	80,6	81,6	82,6	83,6	84,6	85,6	86,6
7	77,4	78,4	79,4	80,4	81,4	82,4	83,4	84,2	85,2	86,2
6	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
5	76,8	77,8	78,8	79,8	80,6	81,6	82,6	83,6	84,6	85,6
4	76,4	77,4	78,4	79,4	80,4	81,4	82,4	83,4	84,4	85,2
3	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85
2	75,8	76,8	77,8	78,8	79,8	80,8	81,8	82,8	83,6	84,6
— 1	75,4	76,4	77,4	78,4	79,4	80,4	81,4	82,4	83,4	84,4
0	75	76,2	77	78	79	80	81	82	83	84
+ 1	74,8	75,8	76,8	77,8	78,8	79,8	80,8	81,8	82,8	83,8
2	74,4	75,4	76,4	77,4	78,4	79,4	80,4	81,4	82,4	83,4
3	74,2	75,2	76	77,2	78	79	80	81	82	83
4	73,8	74,8	75,8	76,8	77,8	78,8	79,8	80,8	81,8	82,8
5	73,4	74,4	75,4	76,4	77,4	78,4	79,4	80,4	81,4	82,4
6	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82
7	72,8	73,8	74,8	75,8	76,8	77,8	78,8	79,8	80,8	81,8
8	72,4	73,4	74,4	75,4	76,4	77,4	78,4	79,4	80,4	81,4
9	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81
10	71,8	72,8	73,8	74,8	75,8	76,8	77,8	78,8	79,8	80,8
11	71,4	72,4	73,4	74,4	75,4	76,4	77,4	78,4	79,4	80,4
12	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
13	70,6	71,6	72,6	73,6	74,6	75,6	76,6	77,6	78,6	79,6
14	70,4	71,4	72,4	73,4	74,4	75,4	76,4	77,4	78,4	79,4
15	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79
16	69,6	70,6	71,6	72,6	73,6	74,6	75,6	76,6	77,6	78,6
17	69,4	70,4	71,4	72,4	73,4	74,4	75,4	76,4	77,4	78,4
18	69,0	70	71	72	73	74	75	76	77	78
19	68,6	69,6	70,6	71,6	72,6	73,6	74,6	75,6	76,6	77,6
20	68,2	69,2	70,2	71,2	72,2	73,2	74,2	75,2	76,2	77,2
21	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77
22	67,6	68,6	69,6	70,6	71,6	72,6	73,6	74,6	75,6	76,6
23	67,2	68,2	69,2	70,2	71,2	72,2	73,2	74,2	75,2	76,2
24	66,8	67,8	68,8	69,8	70,8	71,8	72,8	73,8	74,8	75,8
25	66,4	67,4	68,4	69,4	70,4	71,4	72,4	73,4	74,6	75,6
26	66,2	67,2	68,2	69,2	70,2	71,2	72,2	73,2	74,2	75,2
27	65,8	66,8	67,8	68,8	69,8	70,8	71,8	72,8	73,8	74,8
28	65,4	66,4	67,4	68,4	69,4	70,4	71,4	72,4	73,4	74,4
29	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74
30	64,6	65,6	66,6	67,6	68,6	69,8	70,8	71,8	72,8	73,8

TABLE

servant à déterminer la teneur réelle en alcool d'après les indications de l'alcoomètre pondéral.

Température °C	Indications de l'alcoomètre pondéral									
	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89
	Teneur réelle en degrés pondéraux									
—12	88,8	89,6	90,6	91,6	92,4	93,4	94,2	95,2	96	97
11	88,4	89,4	90,2	91,2	92,2	93	94	94,8	95,8	96,6
10	88,2	89	90	91	91,8	92,8	93,6	94,6	95,4	96,4
9	87,8	88,8	89,6	90,6	91,6	92,4	93,4	94,4	95,2	96,2
8	87,4	88,4	89,4	90,4	91,2	92,2	93,2	94	95	95,8
7	87,2	88,2	89,2	90	91	91,8	92,8	93,8	94,6	95,6
6	86,8	87,8	88,8	89,8	90,6	91,6	92,6	93,4	94,4	95,2
5	86,6	87,6	88,4	89,4	90,4	91,4	92,2	93,2	94	95
4	86,2	87,2	88,2	89,2	90	91	92	92,8	93,8	94,8
3	86	87	87,8	88,8	89,8	90,8	91,6	92,6	93,6	94,4
2	85,6	86,6	87,6	88,6	89,4	90,4	91,4	92,4	93,2	94,2
— 1	85,4	86,4	87,2	88,2	89,2	90,2	91	92	93	93,8
0	85	86	87	88	88,8	89,8	90,8	91,8	92,6	93,6
+ 1	84,6	85,6	86,6	87,6	88,6	89,6	90,4	91,4	92,4	93,2
2	84,4	85,4	86,4	87,2	88,2	89,2	90,2	91,2	92	93
3	84	85	86	87	83	88,8	89,8	90,8	91,8	92,8
4	83,6	84,6	85,6	86,6	87,6	88,6	89,6	90,6	91.4	92,4
5	83,4	84,4	85,4	86,4	87,2	88,2	89,2	90,2	91,2	92,2
6	83	84	85	86	87	88	89	89,8	90,8	91.8
7	82,8	83,6	84,6	85,6	86,6	87,6	88,6	89,6	90,6	91.6
8	82,4	83,4	84,4	85,4	86,4	87,4	88,2	89,2	90,2	91,2
9	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91
10	81,8	82,8	83,8	84,6	85,6	86,6	87,6	88,6	89,6	90,6
11	81,4	82,4	83,4	84,4	85,4	86,4	87,4	88,4	89,4	90,2
12	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
13	80,6	81,6	82,6	83,6	84,6	85,6	86,6	87,6	88.6	89,6
14	80,4	81,4	82,4	83,4	84,4	85,4	86,4	87,4	88,4	89,4
15	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89
16	79,6	80,6	81,6	82,6	83,6	84,6	85,6	86,6	87,6	88,6
17	79,4	80,4	81,4	82,4	83,4	84,4	85,4	86,4	87,4	88,4
18	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88
19	78,6	79,6	80,6	81,6	82,6	83,6	84,6	85,6	86,6	87,8
20	78,2	79,2	80,2	81,2	82,4	83,4	84,4	85,4	86,4	87,4
21	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87
22	77,6	78,6	79,6	80,6	81,6	82,6	83,6	84,6	85,6	86,8
23	77,2	78,2	79,2	80,2	81,2	82,2	83,4	84,4	85,4	86,4
24	76,8	77.8	78,8	79,8	81	82	83	84	85	86
25	76,6	77,6	78,6	79,6	80,6	81,6	82,6	83,6	84,6	85,8
26	76,2	77,2	78,2	79,2	80,2	81,2	82,2	83,2	84,4	85,4
27	75,8	76,8	77,8	78,8	79,8	80,8	82	83	84	85
28	75,4	76,4	77,4	78,4	79,6	80,6	81,6	82,6	83,6	84,6
29	75,2	76,2	77,2	78,2	79,2	80,2	81,2	82,2	83,2	84,4
30	74,8	75,8	76,8	77,8	78,8	79,8	80,8	81,8	83	84

TABLE

servant à déterminer la teneur réelle en alcool d'après les indications de l'alcoomètre pondéral allemand.

Degré C	Indications de l'alcoomètre pondéral: 90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
	Teneur réelle en degrés pondéraux										
—12	97,8	98,6	99,6								
11	97,6	98,4	99,2								
10	97,2	98,2	99	100							
9	97	97,8	98,8	99,6							
8	96,8	97,6	98,6	99,4							
7	96,4	97,4	98,2	99,2	100						
6	96,2	97	98	98,8	99,8						
5	95,8	96,8	97,8	98,6	99,4						
4	95,6	96,6	97,4	98,4	99,2						
3	95,4	96,2	97,2	98	99	99,8					
2	95	96	96,8	97,8	98,8	99,6					
— 1	94,8	95,8	96,6	97,6	98,4	99,4					
0	94,6	95,4	96,4	97,2	98,2	99,2	100				
+ 1	94,2	95,2	96	97	98	98,8	99,8				
2	94	94,8	95,8	96,8	97,6	98,6	99,6				
3	93,6	94,6	95,6	96,4	97,4	98,4	99,2				
4	93,4	94,2	95,2	96,2	97,2	98	99	100			
5	93	94	95	96	96,8	97,8	98,8	99,6			
6	92,8	93,8	94,6	95,6	96,6	97,6	98,4	99,4			
7	92,4	93,4	94,4	95,4	96,4	97,2	98,2	99,2			
8	92,2	93,2	94	95	96	97	98	98,8	99,8		
9	91,8	92,8	93,8	94,8	95,8	96,8	97,6	98,6	99,6		
10	91,6	92,6	93,6	94,4	95,4	96,4	97,4	98,4	99,4		
11	91,2	92,2	93,2	94,2	95,2	96,2	97,2	98	99		
12	91	92	93	94	94,8	95,8	96,8	97,8	98,8	99,8	
13	90,6	91,6	92,6	93,6	94,6	95,6	96,6	97,6	98,6	99,6	
14	90,4	91,4	92,4	93,4	94,2	95,2	96,2	97,2	98,2	99,2	
15	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
16	89,6	90,6	91,6	92,8	93,8	94,8	95,8	96,8	97,8	98,8	99,8
17	89,4	90,4	91,4	92,4	93,4	94,4	95,4	96,4	97,4	98,4	99,4
18	89	90	91	92	93,2	94,2	95,2	96,2	97,2	98,2	99,2
19	88,8	89,8	90,8	91,8	92,8	93,8	94,8	95,8	96,8	98	99
20	88,4	89,4	90,4	91,4	92,4	93,6	94,6	95.6	96,6	97,6	98,6
21	88	89	90,2	91,2	92,2	93,2	94,2	95,2	96,4	97,4	98,4
22	87,8	88,8	89,8	90,8	91,8	93	94	95	96	97	98,2
23	87,4	88,4	89,4	90,6	91,6	92,6	93,6	94,8	95,8	96,8	97,8
24	87	88,2	89,2	90,2	91,2	92,2	93,4	94,4	95,4	96,4	97,6
25	86,8	87,8	88,8	89,8	91	92	93	94	95,2	96,2	97,2
26	86,4	87,4	88,4	89,6	90,6	91,6	92,8	93,8	94,8	96	97
27	86	87,2	88,2	89,2	90,2	91,4	92,4	93,4.	94,6	95,6	96,8
28	85,8	86,8	87,8	88,8	90	91	92	93,2	94,2	95,4	96,4
29	85,4	86,4	87,4	88,6	89,6	90,6	91,8	92,8	94	95	96,2
30	85	86	87,2	88,2	89,2	90.4	91,4	92,6	93,6	94,8	95,8

Tableau des Densités correspondant aux degrés de l'Alcoomètre Gay-Lussac ancien et de l'Alcoomètre légal 1884 (français) (1).

Degrés	DENSITÉS Alcoomètre légal — 1884	DENSITÉS Alcoomètre Gay-Lussac — 1824	Degrés	DENSITÉS Alcoomètre légal — 1884	DENSITÉS Alcoomètre Gay-Lussac — 1824
0	1.000,00	1.000,00	51	932,41	932,9
1	998,44	998,5	52	930,41	930,0
2	996,95	997,0	53	928,37	928,9
3	995,52	995,6	54	926,30	926,9
4	994,13	994,2	55	924,20	924,8
5	992,77	992,9	56	922,09	922,7
6	991,45	991,6	57	919 97	920,6
7	990,16	990,3	58	917,84	918,5
8	988,91	989,1	59	915,69	916,3
9	987,70	987,8	60	913,51	914,1
10	986,52	986,7	61	911,30	911,9
11	985,37	985,5	62	909,07	909,6
12	984,24	984,4	63	906,82	907,3
13	983,14	983,3	64	904,54	905,0
14	982,06	982,2	65	902,24	902,7
15	981,00	981,2	66	899,91	900,4
16	979,95	980,2	67	897,55	898,0
17	978,92	979,2	68	895,16	895,6
18	977,90	978,2	69	892,74	893,2
19	976,88	977,3	70	890,29	890,7
20	975,87	976,3	71	887,81	888,2
21	974,87	975,3	72	885,31	885,7
22	973,87	974,2	73	882,78	883,1
23	972,86	973,2	74	880,22	880,5
24	971,85	972,1	75	877,63	877,9
25	970,84	971,1	76	875,00	875,3
26	969,81	970,0	77	872,30	872,6
27	968,76	969,0	78	869,65	869,9
28	967,69	967,9	79	866,92	867,2
29	966,59	966,8	80	864,16	864,5
30	965,45	965,7	81	861,37	861,7
31	964,28	964,5	82	858,54	858,9
32	963,07	963,3	83	855,67	856,0
33	961,83	962,1	84	852,75	853,1
34	960,55	960,8	85	849,79	850,2
35	959,23	959,4	86	846,78	847,2
36	957,86	958,1	87	843,72	844,2
37	956,45	956,7	88	840,60	841,1
38	954,99	955,3	89	837,41	837,9
39	953,50	953,8	90	834,15	834,6
40	951,96	952,3	91	830,81	831,2
41	950,36	950,7	92	827,38	827,8
42	948,72	949,1	93	823,85	824,2
43	947,05	947,4	94	820,20	820,6
44	945,35	945,7	95	816,41	816,8
45	943,61	944,0	96	812,45	812,8
46	941,83	942,2	97	808,29	808,6
47	940,02	940,4	98	803,90	804,2
48	938,17	938,6	99	799,26	799,6
49	936,29	936,7	100	794,33	794,7
50	934,37	934,8			

(1) Extrait de la *Notice sur les Instruments de Précision appliqués à l'Œnologie*, publi- par J. Salleron (2e édition).

Température. — Degrés du Thermomètre.

Table des corrections alcoométriques depuis 51° jusqu'à 75 (Gay-Lussac)

	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	
0	57.1	58	59	59.9	60.9	61.9	62.9	63.9	64.9	65.8	66.8	67.8	68.8	69.8	70.8	71.7	72.7	73.7	74.7	75.7	76.6	77.6	78.6	79.6	80.6	0
1	56.7	57.6	58.6	59.6	60.6	61.6	62.5	63.5	64.5	65.5	66.5	67.5	68.5	69.4	70.4	71.3	72.3	73.3	74.3	75.3	76.2	77.2	78.2	79.2	80.2	1
2	56.3	57.2	58.2	59.2	60.2	61.2	62.1	63.1	64.1	65.1	66.1	67.1	68.1	69.1	70.1	71	71.9	72.9	73.9	74.9	75.9	76.9	77.9	78.9	79.9	2
3	55.8	56.8	57.8	58.8	59.8	60.8	61.7	62.7	63.7	64.7	65.6	66.6	67.6	68.6	69.6	70.6	71.6	72.6	73.6	74.5	75.5	76.5	77.5	78.5	79.5	3
4	55.5	56.5	57.4	58.4	59.4	60.3	61.3	62.3	63.3	64.3	65.3	66.3	67.3	68.3	69.3	70.2	71.2	72.2	73.2	74.1	75.1	76.1	77.1	78.1	79.1	4
5	55	56	57	58	59	60	60.9	61.9	62.9	63.9	64.9	65.9	66.9	67.9	68.9	69.8	70.8	71.8	72.8	73.8	74.8	75.7	76.7	77.7	78.7	5
6	54.7	55.6	56.6	57.5	58.5	59.5	60.5	61.5	62.5	63.5	64.5	65.5	66.5	67.5	68.5	69.5	70.5	71.5	72.5	73.4	74.4	75.3	76.3	77.3	78.3	6
7	54.2	55.2	56.2	57.1	58.1	59.1	60.1	61.1	62.1	63.1	64.1	65.1	66.1	67.1	68.1	69.1	70.1	71.1	72	73	74	75	76	77	78	7
8	53.9	54.9	55.8	56.8	57.8	58.8	59.8	60.8	61.8	62.8	63.8	64.8	65.8	66.8	67.7	68.7	69.7	70.6	71.6	72.6	73.6	74.6	75.6	76.6	77.6	8
9	53.5	54.5	55.4	56.4	57.4	58.4	59.4	60.4	61.4	62.4	63.4	64.4	65.4	66.4	67.3	68.3	69.3	70.3	71.3	72.3	73.3	74.2	75.2	76.2	77.2	9
10	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	67.9	68.9	69.9	70.9	71.9	72.9	73.9	74.9	75.9	76.9	10
11	52.7	53.7	54.6	55.6	56.6	57.6	58.6	59.6	60.6	61.6	62.6	63.6	64.6	65.6	66.6	67.6	68.6	69.6	70.6	71.6	72.6	73.5	74.5	75.5	76.5	11
12	52.2	53.2	54.2	55.2	56.2	57.2	58.2	59.2	60.2	61.2	62.2	63.2	64.2	65.2	66.2	67.2	68.2	69.2	70.2	71.2	72.2	73.1	74.1	75.1	76.1	12
13	51.9	52.8	53.8	54.8	55.8	56.8	57.8	58.8	59.8	60.8	61.8	62.8	63.8	64.8	65.8	66.8	67.8	68.8	69.8	70.8	71.8	72.8	73.8	74.8	75.8	13
14	51.4	52.4	53.4	54.4	55.4	56.4	57.4	58.4	59.4	60.4	61.4	62.4	63.4	64.4	65.4	66.4	67.4	68.4	69.4	70.4	71.4	72.4	73.4	74.4	75.4	14
15	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	15
16	50.6	51.6	52.6	53.6	54.6	55.6	56.6	57.6	58.6	59.6	60.6	61.6	62.6	63.6	64.6	65.6	66.6	67.6	68.6	69.6	70.6	71.6	72.6	73.6	74.6	16
17	50.2	51.2	52.2	53.2	54.2	55.2	56.2	57.2	58.2	59.2	60.2	61.2	62.2	63.2	64.2	65.2	66.2	67.2	68.2	69.2	70.2	71.2	72.2	73.2	74.2	17
18	49.8	50.8	51.8	52.8	53.8	54.8	55.8	56.8	57.8	58.8	59.8	60.8	61.8	62.8	63.8	64.8	65.8	66.8	67.8	68.8	69.8	70.8	71.8	72.8	73.8	18
19	49.4	50.4	51.4	52.4	53.4	54.4	55.4	56.4	57.4	58.4	59.4	60.4	61.4	62.5	63.5	64.5	65.5	66.5	67.5	68.5	69.5	70.5	71.5	72.5	73.5	19
20	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65.1	66.1	67.1	68.1	69.1	70.1	71.1	72.1	73.1	20
21	48.6	49.6	50.6	51.6	52.6	53.6	54.6	55.6	56.6	57.6	58.6	59.6	60.7	61.7	62.7	63.7	64.7	65.7	66.7	67.7	68.7	69.7	70.7	71.7	72.7	21
22	48.1	49.1	50.1	51.1	52.2	53.2	54.2	55.2	56.2	57.2	58.2	59.2	60.3	61.3	62.3	63.3	64.3	65.3	66.3	67.3	68.3	69.3	70.3	71.3	72.3	22
23	47.7	48.8	49.8	50.8	51.8	52.8	53.8	54.8	55.8	56.8	57.8	58.8	59.8	60.9	61.9	62.9	63.9	64.9	65.9	66.9	67.9	68.9	70	71	72	23
24	47.3	48.4	49.4	50.4	51.4	52.4	53.4	54.4	55.4	56.4	57.4	58.4	59.4	60.5	61.5	62.5	63.5	64.5	65.5	66.5	67.5	68.5	69.6	70.6	71.6	24
25	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60.1	61.1	62.1	63.1	64.1	65.1	66.1	67.1	68.1	69.2	70.2	71.2	25
26	46.5	47.5	48.5	49.5	50.5	51.5	52.5	53.5	54.5	55.6	56.6	57.6	58.6	59.6	60.7	61.7	62.7	63.7	64.7	65.7	66.7	67.7	68.8	69.8	70.8	26
27	46.1	47.1	48.1	49.1	50.2	51.2	52.2	53.2	54.2	55.2	56.2	57.2	58.3	59.3	60.3	61.3	62.3	63.3	64.3	65.3	66.3	67.3	68.4	69.4	70.4	27
28	45.7	46.7	47.7	48.7	49.8	50.8	51.8	52.8	53.8	54.8	55.8	56.8	57.8	58.8	59.9	60.9	61.9	62.9	63.9	64.9	66	67	68	69.1	70.1	28
29	45.3	46.3	47.3	48.4	49.4	50.4	51.4	52.4	53.4	54.4	55.4	56.4	57.4	58.5	59.5	60.5	61.5	62.5	63.5	64.5	65.6	66.6	67.7	68.7	69.7	29
30	44.9	45.9	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57.1	58.1	59.1	60.1	61.1	62.1	63.1	64.1	65.2	66.2	67.3	68.3	69.3	30

Température. — Degrés du Thermomètre.

Température. — Degrés du Thermomètre.

Table des corrections alcoométriques depuis 76° jusqu'à 100 (Gay-Lussac)

	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	
0	81.6	82.6	83.6	84.5	85.5	86.4	87.4	88.3	89.2	90.2	91.2	92.2	93.1	94	95	95.9	96.8	97.7	98.6	99.5	»	»	»	»	»	0
1	81.2	82.2	83.2	84.2	85.1	86.1	87	88	89	89.9	90.8	91.8	92.8	93.7	94.6	95.6	96.5	97.4	98.3	99.2	100	»	»	»	»	1
2	80.9	81.9	82.9	83.8	84.7	85.7	86.6	87.6	88.6	89.6	90.5	91.5	92.4	93.4	94.3	95.2	96.1	97	97.9	98.9	99.8	»	»	»	»	2
3	80.5	81.5	82.5	83.4	84.4	85.3	86.3	87.3	88.3	89.2	90.2	91.2	92.1	93	94	94.9	95.8	96.7	97.7	98.6	99.5	»	»	»	»	3
4	80.1	81.1	82.1	83	84	85	86	87	88	88.9	89.9	90.8	91.8	92.7	93.7	94.6	95.5	96.4	97.4	98.3	99.2	»	»	»	»	4
5	79.7	80.7	81.7	82.7	83.7	84.7	85.6	86.6	87.6	88.5	89.5	90.5	91.4	92.4	93.3	94.3	95.2	96.2	97.1	98	98.9	99.8	»	»	»	5
6	79.3	80.3	81.3	82.3	83.3	84.3	85.3	86.3	87.3	88.2	89.2	90.1	91	92	93	93.9	94.9	95.9	96.8	97.7	98.7	99.6	»	»	»	6
7	79	80	81	82	82.9	83.9	84.9	85.9	86.9	87.9	88.8	89.8	90.7	91.7	92.6	93.6	94.6	95.6	96.5	97.4	98.4	99.3	»	»	»	7
8	78.6	79.6	80.6	81.6	82.6	83.6	84.6	85.6	86.5	87.5	88.5	89.4	90.4	91.3	92.3	93.3	94.3	95.3	96.2	97.1	98.1	99	99.9	»	»	8
9	78.2	79.2	80.2	81.2	82.2	83.2	84.2	85.2	86.2	87.1	88.1	89.1	90	91	92	93	94	95	95.9	96.8	97.8	98.7	99.7	»	»	9
10	77.9	78.9	79.9	80.9	81.9	82.8	83.8	84.8	85.8	86.8	87.8	88.7	89.7	90.7	91.7	92.7	93.7	94.7	95.6	96.5	97.5	98.5	99.4	»	»	10
11	77.5	78.5	79.5	80.5	81.5	82.5	83.4	84.4	85.4	86.4	87.4	88.4	89.4	90.4	91.4	92.4	93.3	94.3	95.3	96.2	97.2	98.2	99.1	»	»	11
12	77.1	78.1	79.1	80.1	81.1	82.1	83.1	84.1	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	95.9	96.9	97.9	98.8	99.8	»	12
13	76.8	77.8	78.8	79.8	80.8	81.8	82.8	83.8	84.8	85.7	86.7	87.7	88.7	89.7	90.7	91.7	92.7	93.7	94.6	95.6	96.6	97.5	98.6	99.5	»	13
14	76.4	77.4	78.4	79.4	80.4	81.4	82.4	83.4	84.4	85.4	86.4	87.4	88.3	89.3	90.3	91.3	92.3	93.3	94.3	95.3	96.3	97.3	98.3	99.3	»	14
15	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	15
16	75.6	76.6	77.6	78.6	79.6	80.6	81.6	82.6	83.6	84.6	85.6	86.6	87.6	88.6	89.6	90.7	91.7	92.7	93.7	94.7	95.7	96.7	97.7	98.7	99.7	16
17	75.2	76.2	77.2	78.2	79.2	80.2	81.2	82.2	83.2	84.2	85.2	86.2	87.2	88.2	89.3	90.3	91.3	92.4	93.4	94.4	95.4	96.4	97.4	98.5	99.5	17
18	74.9	75.9	76.9	77.9	78.9	79.9	80.9	81.9	82.9	83.9	84.9	85.9	86.9	87.9	88.9	89.9	91	92	93	94	95.1	96.1	97.1	98.2	99.2	18
19	74.5	75.5	76.5	77.5	78.5	79.5	80.5	81.6	82.6	83.6	84.6	85.6	86.6	87.6	88.6	89.6	90.7	91.7	92.7	93.7	94.8	95.8	96.9	97.9	98.9	19
20	74.1	75.1	76.1	77.1	78.1	79.1	80.1	81.2	82.2	83.2	84.2	85.2	86.2	87.2	88.2	89.2	90.3	91.3	92.4	93.4	94.5	95.5	96.6	97.6	98.6	20
21	73.7	74.7	75.8	76.8	77.8	78.7	79.7	80.8	81.8	82.8	83.8	84.8	85.9	86.9	87.9	88.9	90	91	92	93.1	94.1	95.2	96.3	97.3	98.4	21
22	73.3	74.3	75.4	76.4	77.4	78.4	79.4	80.4	81.4	82.4	83.4	84.4	85.5	86.5	87.6	88.6	89.6	90.7	91.8	92.8	93.9	94.9	96	97	98.1	22
23	73	74	75	76	77	78	79	80.1	81.1	82.1	83.1	84.1	85.1	86.1	87.2	88.3	89.3	90.4	91.4	92.4	93.5	94.6	95.7	96.7	97.8	23
24	72.6	73.6	74.6	75.6	76.6	77.6	78.6	79.7	80.7	81.7	82.7	83.7	84.7	85.7	86.8	87.9	88.9	90	91.1	92.1	93.2	94.3	95.3	96.4	97.5	24
25	72.2	73.2	74.2	75.3	76.3	77.3	78.3	79.3	80.3	81.3	82.3	83.4	84.4	85.4	86.5	87.5	88.6	89.7	90.7	91.8	92.9	93.9	95	96.1	97.2	25
26	71.8	72.8	73.8	74.8	75.9	76.9	77.9	78.9	79.9	80.9	81.9	82.9	84	85	86.1	87.2	88.2	89.3	90.4	91.5	92.5	93.6	94.7	95.8	97	26
27	71.4	72.4	73.4	74.4	75.5	76.5	77.5	78.5	79.5	80.5	81.6	82.6	83.6	84.7	85.7	86.8	87.9	89	90	91.1	92.2	93.3	94.4	95.5	96.7	27
28	71.1	72.1	73.1	74.1	75.1	76.1	77.1	78.2	79.2	80.2	81.3	82.3	83.3	84.3	85.4	86.5	87.5	88.6	89.7	90.8	91.9	93	94.1	95.2	96.4	28
29	70.7	71.7	72.7	73.7	74.7	75.7	76.8	77.8	78.8	79.8	80.9	81.9	83	84	85	86.1	87.2	88.2	89.3	90.4	91.6	92.7	93.8	94.9	96.1	29
30	70.3	71.3	72.3	73.8	74.3	75.3	76.4	77.4	78.4	79.4	80.5	81.5	82.6	83.6	84.7	85.8	86.9	87.9	89	90.1	91.2	92.4	93.5	94.6	95.8	30

Température. — Degrés du Thermomètre.

prend seulement 200 cm³ et on ajoute 50 cm³ d'eau. Si le titre alcoolique est inférieur à 50°, on distille 275 cm³, on en recueille 250 et on retranche 1/10 du chiffre trouvé. On opère la réfrigération au moyen d'un serpentin en étain pur ayant au moins 1 mètre de longueur et refroidi au moyen d'un courant continu d'eau froide. Le distillat est recueilli dans un ballon jaugé de 250 cm³ dans lequel on place 10 cm³ d'eau. A l'extrémité du tube du réfrigérant, on ajuste, au moyen d'un caoutchouc, un tube de verre qui vient plonger dans l'eau placée au fond du ballon, de manière à assurer la condensation des produits de tête et notamment des aldéhydes. Lorsque les premières portions sont condensées, et au fur et à mesure que le ballon se remplit, on abaisse ou on incline le ballon récepteur de manière à ce que le tube ne plonge pas dans le liquide distillé. On pousse la distillation aussi loin que possible. On amène à 250 cm³ le volume du distillat et on prend son titre alcoolique. »]

B) **Impuretés de l'alcool.** — Les impuretés peuvent consister soit en impuretés accidentelles, soit en composés qui se forment régulièrement.

a) **Impuretés accidentelles.** — 1° *Acide sulfureux* qui peut provenir du traitement du maïs par l'acide sulfureux lors de sa préparation pour la fermentation. Il est facile de rechercher qualitativement et quantitativement l'acide sulfureux dans le distillat de l'alcool au moyen de son action décolorante sur l'iode.

2° *Hydrogène sulfuré, sulfure de carbone, composés allyliques, carbures d'hydrogène.* — Ces corps sont décelés généralement par l'odeur ou à l'aide de papier à l'acétate de plomb. Leur formation est due à l'action des composés azotés sur les parois métalliques des appareils distillatoires (alambics en fonte). Les impuretés proviennent rarement de l'eau.

3° *Métaux et sels.* — On les détermine par évaporation de l'alcool. S'il existe des sels de cuivre, l'ammoniaque donne, avec le résidu dissous dans un peu d'eau, la coloration bleue caractéristique.

b) **Les corps qu'on retrouve régulièrement dans l'alcool** sont constitués par des *aldéhydes* (aldéhyde acétique, métaldéhyde, paraldéhyde, aldéhyde crotonique), des *alcools supérieurs* (huile de Fusel, alcool propylique, alcool isobutylique, alcool amylique), des *acides gras* (acide acétique. acide butyrique, acide caprylique, acide caproïque) et des *éthers* provenant de la combinaison des alcools et des acides. Enfin on trouve également du *furfurol*, des amines (éthylamine, etc...) spécialement dans l'alcool de mélasse. La séparation de ces corps se fait par distillation fractionnée.

1° [**Extrait sec** (*Méthode officielle française*). — « 25 cm³ d'eau-de-vie, placés dans un vase en verre à fond plat, sont évaporés au bain-marie. On chauffe pendant trois heures et on pèse. »

« On peut vérifier le titre alcoolique réel en employant la formule de M. Blarez. »

« Soit : A le titre alcoolique *réel*;
a le titre alcoolique *apparent* ;
E la teneur en extrait sec par litre.

$$A = a + E \times \alpha.$$

« Voici les valeurs de α établies par M. Blarez :

Titre alcoolique	Valeur de α
—	—
25.	0,35
30.	0,30
35.	0,28
40.	0,25
45.	2,223
50.	0,20
55.	0,179
60.	0,16
70.	0,151
80.	0,125

« Si l'extrait renferme de la glycérine, il y a lieu de modifier le coefficient α en le divisant par 1,05. »

« On fait un examen sommaire de l'extrait et on le goûte. On se rend compte ainsi de la présence dans celui-ci de sucres, tanins, glycérine, substances diverses (aromatiques, pimentées etc.). »]

2° **Recherche de l'aldéhyde.** — Pour rechercher l'*aldéhyde*, il existe plusieurs méthodes. La recherche au moyen de la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux n'est pas très sûre. La recherche par la liqueur d'argent ammoniacale est effectuée comme suit : on maintient pendant 10 minutes dans l'eau bouillante un mélange de 10 cm^3 d'alcool avec 1 cm^3 de solution d'argent (nitrate d'argent à 10 o/o additionné d'une quantité suffisante d'ammoniaque pour redissoudre le précipité) et on observe s'il y a formation d'un miroir d'argent. A ce sujet, il faut s'assurer que le vase est absolument exempt de poussière.

D'après Windish, on peut déceler 0,0005 o/o d'aldéhyde avec le chlorhydrate de métaphénylènediamine. On prépare une solution à 10 o/o de ce réactif dans l'eau bouillie (la solution doit être aussi incolore que possible) et on en ajoute 8 gouttes à 10 cm^3 d'alcool. Au bout de 10 minutes on observe le liquide sur un papier blanc pour constater s'il s'est produit une coloration.

On peut rechercher également l'*aldéhyde* par le réactif de Nessler, mais comme l'alcool contient souvent des traces d'ammoniaque, il faut l'additionner d'acide sulfurique concentré, puis après quelque temps de repos distiller 50 o/o du volume. Pour l'essai, on prend 10 cc. du distillat auxquels on ajoute 0 cm^3 5 de réactif de Nessler fraîchement préparé et on observe au bout d'une demi-heure. Une faible coloration jaune peut être négligée. D'après cette méthode, on peut doser quantitativement l'aldéhyde par voie colorimétrique par comparaison avec des solutions d'aldéhyde dont les teneurs sont connues.

[**Dosage des aldéhydes** (*Méthode officielle française*). — « Le dosage des aldéhydes, ainsi que celui des éthers, des alcools supérieurs et du furfurol, s'effectuent, dans la méthode officielle française,

sur les alcools amenés à 50° ou les eaux-de-vie distillées et amenées également à 50°. On se sert dans ce but du liquide provenant de la distillation et ayant servi à déterminer le degré alcoolique réel. Si le degré alcoolique de ce liquide est supérieur à 50°, on le dilue avec de l'eau. Si, au contraire, il est inférieur à 50°, on y ajoute de l'alcool pur à 95° en quantité déterminée. Il faut, dans ce dernier cas, tenir compte ultérieurement de la proportion d'alcool ajouté. »

« *Exemple*. — Une eau-de-vie marque 30°; on en distille 275 cm³ et on recueille 250 cm³. Ce distillat marque 33°; il faut donc à 100 cm³ ajouter 36 cm³ 5 d'alcool pur à 95°, ce qui donnera un volume de 134 cm³ 8 (voir tables ci-après). Tous les nombres obtenus en employant

Tableau donnant les volumes d'alcool à 95° à ajouter à 100 volumes d'alcool titrant moins de 50° pour obtenir de l'alcool à 50°

Degré alcoolique	Volume d'alcool à 95 degrés à ajouter	Volume final obtenu	Degré alcoolique	Volume d'alcool à 95 degrés à ajouter	Volume final obtenu
30 degrés	42,2	140,2	41 degrés	19,2	118,5
31 —	40,1	138,3	42 —	17,1	116,4
32 —	38,0	136,3	43 —	14,9	114,4
33 —	36,0	134,3	44 —	12,8	112,4
34 —	33,9	132,4	45 —	10,7	110,3
35 —	31,8	130,4	46 —	8,6	108,2
36 —	29,7	128,4	47 —	6,4	106,2
37 —	27,6	126,5	48 —	4,3	104,1
38 —	25,5	124,5	49 —	2,1	102,0
39 —	23,4	122,5	50 —	0	100,0
40 —	21,3	120,5			

Tableau donnant les volumes d'eau à ajouter à 100 volumes d'alcool titrant plus de 50°

Degré alcoolique	Volume d'eau à ajouter	Degré alcoolique	Volume d'eau à ajouter	Degré alcoolique	Volume d'eau à ajouter
100 degrés	107,4	83 degrés	69,5	66 degrés	33,3
99 —	105,6	82 —	67,4	65 —	31,2
98 —	102,7	81 —	65,2	64 —	29,1
97 —	100,4	80 —	63,1	63 —	27,0
96 —	98,1	79 —	60,9	62 —	25,0
95 —	95,9	78 —	58,8	61 —	22 9
94 —	93,6	77 —	56,7	60 —	20,8
93 —	91,4	76 —	54,5	59 —	18,7
92 —	89,2	75 —	52,4	58 —	16,6
91 —	87,0	74 —	50,3	57 —	14,5
90 —	84,8	73 —	48,1	56 —	12,4
89 —	82,6	72 —	46,0	55 —	10,4
88 —	80,4	71 —	43,9	54 —	8,3
87 —	78,2	70 —	41,8	53 —	6,2
86 —	76,0	69 —	39,7	52 —	4,1
85 —	73,8	68 —	37,6	51 —	2,1
84 —	71,7	67 —	35,4	50 —	0,0

les coefficients ou les tables que l'on trouvera plus loin (et qui donnent la proportion des diverses substances en grammes par hectolitre d'alcool à 100°) devront donc, dans ce cas, être divisés par 1,348. »

« *a*. **Dosage colorimétrique**. — On prépare une solution titrée d'aldéhyde éthylique pur renfermant 1 décigramme de ce corps par litre d'alcool pur à 50 degrés et une solution de bisulfite de rosaniline. »

« *Solution titrée d'aldéhyde éthylique.* — On purifie d'abord de l'aldéhydate d'ammoniaque pur du commerce, en le broyant, à plusieurs reprises, dans un mortier avec de l'éther anhydre et en décantant chaque fois ce dissolvant. On fait ensuite sécher l'aldéhydate à l'air libre, puis dans le vide sur l'acide sulfurique. »

« On pèse 1 gr. 386 d'aldéhydate sec (cette quantité correspond à 1 gr. d'aldéhyde) ; on introduit la matière dans un petit ballon jaugé de 100 cm³, et on fait dissoudre à froid dans environ 50 cm³ d'alcool pur à 95°. Quand la solution est opérée, on ajoute 22 cm³ 7 d'acide sulfurique normal dans l'alcool pur à 95°. Il se produit aussitôt un précipité de sulfate d'ammoniaque. On complète le volume à 100 cm³ avec l'alcool pur à 95° ; puis on ajoute, en plus, 0 cm³ 8 d'alcool, de manière à compenser le volume occupé par le sulfate d'ammoniaque formé (il se produit, en effet, 1 gr. 50 de sulfate d'ammoniaque, dont la densité est de 1,76). On agite, on laisse déposer jusqu'au lendemain et on filtre. On a ainsi une solution d'aldéhyde à 1 0/0 dans l'alcool pur à 95°. On la dilue ensuite avec la quantité d'eau et la quantité d'alcool pur à 50° nécessaires pour obtenir une solution à 100 mgr. par litre d'alcool à 95°. »

« *Bisulfite de rosaniline.* — Dans un ballon jaugé de 250 cm³, on verse :

Solution de fuschine au 1/1000 dans l'alcool pur à 95°, 30 cm³.

Bisulfite de soude à 36° Baumé, 15 cm³.

Eau, 30 cm³.

On bouche le flacon, on agite, on laisse reposer pendant une heure. Au bout de ce temps, on ajoute :

« Acide sulfurique au 1/3, 15 cm³.

« Puis on complète à 250 cm³, avec de l'alcool pur à 50°. »

« Cette solution est légèrement colorée quand elle vient d'être préparée ; elle se décolore complètement au bout de quelque temps. »

« Le bisulfite de rosaniline se conserve mieux quand il est préparé en solution alcoolique qu'en solution aqueuse. »

« *Mode opératoire.* — On emploie des tubes à essai de 30 cm³ de capacité, bouchés à l'émeri et portant un trait de jauge de 10 cm³. On introduit dans un tube 10 cm³ de solution d'aldéhyde type à 0,100 par litre et dans un autre 10 cm³ de l'alcool à essayer (distillé et amené à 50°). On ajoute dans chaque tube 4 cm³ de réactif bisulfite de rosaniline ; on agite et on attend pendant 20 minutes. Au bout de ce temps, on procède à l'essai colorimétrique. »

« Le liquide type est examiné sur une épaisseur de 10 mm. ; on détermine l'épaisseur de l'autre liquide nécessaire pour obtenir l'égalité de

teinte. Si le liquide est peu coloré, on abaisse l'épaisseur du type à 5 mm. pour faire l'essai, puis on multiplie par 2 le chiffre lu. »

« L'intensité colorante obtenue n'est pas proportionnelle à la teneur en aldéhyde. Le tableau suivant permettra d'établir une courbe donnant la teneur en aldéhyde calculée par hectolitre d'alcool absolu. »

Indication du colorimètre (épaisseur en 1/10e de millimètre)	Aldéhyde par hectolitre d'alcool à 100 degrés — Grammes
1.000	4
400	9
250	12
167	15
100	20
69	25
54	30
42	35
34	40

« On ne devra considérer cet essai que comme approximatif si la teneur en aldéhyde du type est assez éloignée de celle de l'alcool examiné, et on devra se servir des indications de ce premier essai pour en faire un second dans lequel on diluera convenablement avec de l'alcool pur à 50°, soit le type, soit le liquide examiné, suivant que ce dernier aura donné une coloration moins ou plus intense que le type. »

« *b*. **Dosage volumétrique.** — Si l'alcool ou l'eau-de-vie renferment une proportion élevée d'aldéhydes (certaines eaux-de-vie de marc, par exemple), on pourra effectuer le dosage par la méthode volumétrique.

« *Mode opératoire.* — On prépare les solutions suivantes :

« 1° *Solution S* :

Sulfite de soude pur et sec [1], 12 gr. 6.

Faire dissoudre dans : eau, 400 cm³.

Ajouter : acide sulfurique normal, 100 gr.

Alcool à 95°, quantité suffisante pour faire 1 litre. »

« S'il se dépose des cristaux de sulfate de soude, on filtre pour les séparer. »

« 2° *Solution I* : solution normale décime d'iode dans l'iodure de potassium ; 1 cm³ de cette solution correspond à 0,0032 d'acide sulfureux ou à 0,0022 d'aldéhyde éthylique. »

« On titre la liqueur S au moyen de la liqueur I. Si le sulfite de soude employé est pur, 10 cm³ de la liqueur S exigent 20 cm³ de la liqueur I. »

« Pour doser l'aldéhyde, on introduit, dans un ballon jaugé de 100 cm³,

[1] Si le sulfite de soude n'était pas pur, on y doserait SO^2 et on en prendrait une quantité contenant 12 gr. 6 de sulfite pur.

muni d'un long col [1], la solution à titrer (10 cm^3 si elle renferme de 5 à 10 o/oo d'aldéhyde, 20 cm^3 si elle en contient de 2 à 5 o/oo et 50 cm^3 si elle n'en contient que de 1 à 2 o/oo) ; on ajoute 50 cm^3 de liqueur S ; on complète le volume de 100 cm^3 avec de l'alcool à 50° pur ; on agite et on bouche solidement le ballon avec un bouchon de liège. »

« On prépare un ballon témoin, semblable au précédent, dans lequel on introduit 50 cm^3 de liqueur S ; on complète également son volume à 100 cm^3 et on agite. »

Les deux ballons sont placés dans un bain-marie chauffé à 50°, on les y laisse pendant quatre heures, en maintenant cette température. »

« Au bout de ce temps, on laisse refroidir, on agite de nouveau, on prélève 50 cm^3 de chacun des deux liquides, sur lesquels on effectue le titrage de l'acide sulfureux libre au moyen de la liqueur I [2].

« Soit A le nombre de centimètres cubes de liqueur I exigés par les 50 cm^3 de liquide du ballon témoin, et *a* le nombre de centimètres cubes exigés par le ballon contenant la solution aldéhydique ; la teneur en aldéhyde, par litre de cette dernière sera :

$(A - a) \times 0{,}44$ si on a opéré sur 10 cm^3
$(A - a) \times 0{,}22$ si on a opéré sur 20 cm^3.
$(A - a) \times 0{,}088$ si on a opéré sur 50 cm^3. »]

3° **Recherche du furfurol.** — *La recherche du furfurol* s'effectue de la manière suivante : on mélange 10 cm^3 d'alcool avec 10 gouttes d'aniline autant que possible incolore et on ajoute 2 à 3 gouttes d'acide chlorhydrique concentré (20 o/o). Il ne doit pas se produire de coloration rouge.

D'après C. Heim [3], il doit rester au fond du récipient des gouttes d'aniline en excès qui dissolvent le furfurol, et qui, après addition de 2 à 3 gouttes d'acide chlorhydrique, se colorent en rose, même s'il n'y a que des traces de furfurol.

[**Dosage du furfurol** (*Méthode officielle française*). — *Liqueur type*. — « Solution de furfurol à 0 gr. 010 dans l'alcool pur à 50°. »

Mode opératoire. — « On introduit dans un tube 10 cm^3 d'alcool à 50°, 0 cm^3 5 d'aniline fraîchement distillée et 2 cm^3 d'acide acétique cristallisable exempt de furfurol. On fait en même temps un essai comparatif avec 10 cm^3 de liqueur type de furfurol. Au bout de vingt minutes, on examine comparativement les liqueurs au colorimètre en donnant au type une épaisseur de 10 mm. »

« Les chiffres suivants permettent d'établir une courbe donnant la teneur en furfurol, en grammes par hectolitre d'alcool à 100° :

[1] Les ballons de 100-110 utilisés pour l'analyse des sucres conviennent bien. Le volume du col, au-dessus de la graduation à 100 cm^3, est de 15 cm^3 environ, et ce volume est nécessaire pour permettre au liquide de se dilater par la chaleur sans faire sauter le bouchon.

[2] Il faut ajouter environ 50 cm^3 d'eau, puis un peu de solution d'amidon, sans quoi, en présence de l'alcool, la coloration finale est rouge-brun sale, au lieu d'être d'un beau bleu.

[3] *Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen*, 1898, p. 258.

Indication du colorimètre (épaisseur en 1/10e de millimètre)	Furfurol par hectolitre d'alcool à 100°
—	Grammes
2.000	0,1
1.000	0,2
667	0,3
500	0,4
333	0,6
250	0,8
200	1,0
133	1,5
100	2,0
80	2,5
67	3,0
50	4,0

« *Manière d'exprimer les résultats d'analyse.* — On exprime les divers résultats de l'analyse en grammes par hectolitre d'alcool à 100°. La somme des divers éléments (acides, aldéhydes, éthers, alcools supérieurs et furfurol) constitue ce qu'on nomme le coefficient non-alcool. »]

4° **Recherche des acides libres.**—Comme à cause de son mode de fabrication l'alcool peut contenir de l'acide carbonique, il faut le chauffer longtemps avant d'effectuer la détermination des acides. On prend 50 cm³ d'alcool, on ajoute 50 cm³ d'eau distillée essayée au point de la teneur en acide et on chauffe pendant quelques minutes en se servant d'un réfrigérant à reflux et on ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol neutre. S'il y a réaction acide, on titre avec de la soude décinormale. S'il suffit d'une goutte, on considère encore l'alcool comme neutre ; pour 0 cm³ 1 il est presque neutre et pour 0 cm³ 5 il est nettement acide. On peut également employer la phtaléine comme indicateur à la place du tournesol.

[**Acidité totale** (*Méthode officielle française*). — « 25 cm³ d'alcool ou d'eau-de-vie sont placés dans un large vase de verre à fond plat ; on ajoute cinq gouttes de solution alcoolique de phénol phtaléine à 1 p. 100 et on titre au moyen de potasse N/20 ; soit *n* le nombre de centimètres cubes de liqueur titrée employée, $n \times 0,12$ donne l'acidité par litre exprimée en acide acétique. »

« Si l'alcool ou l'eau-de-vie renferment une quantité sensible d'acide carbonique en solution, il faut, avant de faire le dosage, les faire bouillir au réfrigérant ascendant. »

« Si le liquide est très coloré, comme c'est le cas pour les rhums, on préparera, dans un vase identique à celui où l'on a placé l'eau-de-vie, une solution aqueuse teintée au moyen d'une quantité convenable de brun Bismark et on pourra ainsi, par comparaison, se rendre compte du moment où se produit le virage de l'indicateur. »

Acidité fixe (*Méthode officielle française*). — « Dans un vase de verre, on met 25 cm³ d'eau-de-vie ; on évapore au bain-marie jusqu'à ce

qu'il reste environ 5 cm³, et on termine l'évaporation dans le vide, comme pour les vins. On redissout le résidu dans l'eau et on le titre comme dans l'essai précédent. »]

5° **Dosage des éthers.** — On neutralise exactement 100 cm³ d'alcool dans un ballon en verre d'Iéna en se servant de phtaléine. On ajoute alors 25 cm³ de potasse titrée et on chauffe avec un réfrigérant à reflux pendant 10 minutes. On titre à nouveau avec de l'acide sulfurique décinormal et de la phtaléine. Les résultats sont calculés en acétate d'éthyle ou bien on indique la quantité de potasse décinormale nécessaire pour saponifier les éthers contenus dans 100 cm³ d'alcool.

[*Méthode officielle française.*— « Dans un ballon[1] de 250 cm³, on introduit 100 cm³ d'alcool ramené à 50°, deux grains de pierre ponce et cinq gouttes de solution alcoolique de phénolphtaléine à 1 o/o. On sature exactement les acides libres au moyen d'une liqueur de soude N/10 (liqueur préparée fraîchement et exempte de carbonates) ; on ajoute ensuite 20 cm³ de liqueur alcaline N/10 et on fait bouillir pendant dix heures au réfrigérant ascendant ; on laisse refroidir : on ajoute 20 cm³ de SO^4H^2N/10 ; puis on titre l'excès d'acide par la soude N/10 (On vérifie bien exactement le titre de la soude par rapport à l'acide, et, s'il n'y a pas correspondance absolue, on en tient compte dans les calculs). »

« Soit *n* le nombre de centimètres cubes de liqueur N/10 employé. »

« $n \times 17{,}6$ donne la teneur en éthers (évalués en éther acétique) par hectolitre d'alcool à 100°. » »

« Lorsque l'alcool à analyser renferme une proportion appréciable d'aldéhydes, on effectue la saponification par une ébullition de deux heures avec une liqueur titrée de sucrate de chaux. Le sucrate de chaux n'agit pas sur les aldéhydes comme le fait la soude caustique »]

6° **Dosage des huiles de Fusel** (alcools supérieurs). — La recherche quantitative des huiles de Fusel, ou suivant l'expression officielle, des produits accessoires de la fermentation et de la distillation, s'effectue officiellement en Allemagne par la méthode de Röse[2].

Elle repose sur le fait que, si on agite un alcool contenant des huiles de Fusel avec du chloroforme après addition d'un peu d'acide sulfurique, il se produit une augmentation de volume du chloroforme, tandis que ce phénomène n'a pas lieu si l'alcool n'en contient pas. Il faut néanmoins remarquer que chaque chloroforme absorbe plus ou moins les huiles de Fusel, de sorte que pour chaque détermination il sera nécessaire d'essayer le chloroforme au point de vue de son pouvoir d'absorption de l'alcool.

Il faut apporter beaucoup de soins dans l'exécution de la méthode, sinon on n'obtiendrait pas de résultats utilisables. Il faut principalement faire attention aux points suivants :

a) Il faut d'abord débarrasser l'alcool de l'acide carbonique qu'il peut

[1] Ce ballon doit être en verre dur, non attaquable par les solutions alcalines.

[2] Anleitung zur Bestimmung des Gehaltes der Branntweine an Nebenerzeugnissen der Gärung und Destillation. *Zentralblatt für das Deutsche Reich* 1895, Nr. 290, 305 und *Alkoholermittelungsordnung*, Berlin 1900, Jul. Springer.

contenir par une ébullition de 4 heures avec un réfrigérant à reflux[1].

b) On dilue l'alcool à essayer à environ 30° pondéraux avec de l'eau distillée et on en distille environ un demi-litre après addition d'un peu de potasse solide ou de lessive de potasse. On rejette les 20 ou 30 cm³ du distillat qui passent en premier et on recueille la suite jusqu'à ce qu'on ait distillé environ les 4/5 du liquide. On détermine le poids spécifique de ce distillat avec un flacon à densité à col très étroit, et à l'aide de la table (page 799) on dilue jusqu'à 24°7 pondéraux, soit 30° volumétriques. La méthode exige que l'alcool à essayer ait exactement cette concentration qui correspond à un poids spécifique de 0,965575 à 15° C. Le poids spécifique de l'alcool à essayer ne doit pas, après dilution, différer de cette valeur de plus de 2 unités de la cinquième décimale. Si par la première dilution on n'est pas arrivé au poids spécifique voulu, il faut répéter la dilution, d'après la table, jusqu'à ce qu'on y arrive. Si on avait trop dilué, on pourrait revenir en arrière avec de l'alcool absolu (d'après la table) mais il est préférable d'obtenir ce résultat en se servant d'un distillat concentré de l'alcool à analyser. La dilution nécessaire pour un alcool à plus de 24°68 pondéraux peut se calculer comme dans l'exemple suivant :

On a trouvé 24°95, on a alors :

$$\frac{100}{42{,}68} = \frac{x}{24{,}95}$$

ou

$$x = 101 \text{ gr. } 10$$

il faut donc encore ajouter à 100 cm³ de liquide alcoolique 1 gr. 10 d'eau.

c) Tous les vases gradués, pipettes, burettes, etc., qui servent à l'opération ainsi que la burette spéciale doivent être nettoyés le plus soigneusement possible. Glasenapp recommande pour cela un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide sulfurique fumant ; on peut encore les nettoyer avec une solution de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, puis soigneusement avec de l'eau distillée, de l'alcool et de l'éther. On les sèche en y aspirant de l'air par un long tube de verre mince au moyen de la trompe à eau.

Pour agiter, on se sert de la burette représentée par la figure ci-contre (fig. 280). Le réservoir inférieur a une capacité de 20 cm³ jusqu'au premier trait ; dans la partie rétrécie les divisions sont de 0 cm³ 05 jusqu'à 26 cm³. Le réservoir supérieur en forme de poire a une capacité d'environ 175 cm³.

d) L'essai doit être effectué à 15° C. exactement. Dans ce but on se sert avantageusement d'un vase assez grand pour que l'appareil puisse être plongé et agité sous l'eau (par exemple la cuve d'une balance à pomme de terre de Reimann).

e) On fait la lecture de la hauteur de la couche de chloroforme une heure après l'agitation.

f) Pour chaque appareil, il faut déterminer l'accroissement de la couche

[1] Glasenapp, *Zeitschr. f. angew. Chem.*, 1895, S. 657.

de chloroforme par agitation avec de l'alcool absolument exempt d'huiles de Fusel (alcool de contrôle) et faire cette détermination avant chaque essai. L'alcool fin ordinaire ne suffit pas pour cela; il doit être encore rectifié plusieurs fois par distillation. STUTZER[1] emploie un alcool de contrôle qu'il obtient en distillant de l'alcool de vin additionné de quelques gouttes de lessive de soude et en ne prenant que les fractions qui distillent au milieu; on recommence une seconde fois la même opération sur ces distillats partiels.

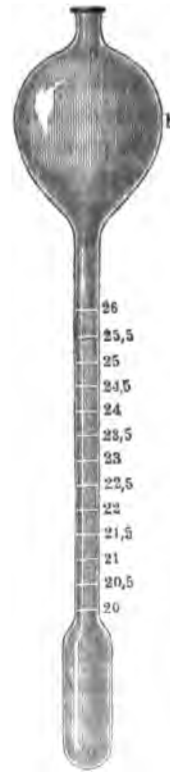


Fig. 280. — Burette spéciale pour le dosage des huiles de Fusel.

g) L'analyse des liquides riches en huiles de Fusel peut être exécutée simplement après dilution à 24°68. Dans le cas des alcools pauvres en huiles de Fusel, il faut d'après STUTZER concentrer la teneur en ces produits. Pour cela, on introduit, dans un grand ballon, 1 litre d'alcool et 100 gr. de carbonate de potasse sec; on laisse reposer quelques heures et on distille 3/4 de litre au bain de sel. Dans ces 3/4 de litre, il ne doit pas passer d'huile de Fusel. On distille alors dans un autre récipient, aussi longtemps qu'il est nécessaire pour qu'il ne passe plus d'alcool. Puis on laisse refroidir, on ajoute dans le ballon 1/4 de litre d'eau et on distille encore 100 cm³ sur un bain de paraffine. Les deux derniers distillats sont réunis, étendus à 500 cm³ et on en détermine le poids spécifique.

h) On emploie du chloroforme aussi pur que possible, redistillé et conservé à l'obscurité dans des flacons de 100 cm³ en verre brun.

L'exécution de l'analyse a lieu de la façon suivante : Le chloroforme, l'alcool de contrôle, l'acide sulfurique (de densité 1,268) sont amenés exactement à 15° C; puis on introduit, à l'aide d'un entonnoir à longue douille, 20 cm³ de chloroforme dans la burette suspendue dans de l'eau à 15° C. Pour faire affleurer à la division 20, le mieux est de se servir d'un tube de verre long et mince, étiré en pointe et relié par un long tube de caoutchouc à une trompe à eau. Lorsque le chloroforme est introduit et affleuré, on ajoute 100 cm³ de l'alcool à 24°68 pondéraux, puis 1 cm³ d'acide sulfurique dilué. On ferme alors l'appareil avec un bouchon, puis on le renverse pour que le chloroforme sorte de la partie étroite, on le saisit avec deux doigts à la hauteur de la division 21 et on agite vigoureusement 150 fois sous l'eau dans un grand récipient rempli d'eau à 15° C. On redresse alors lentement l'appareil, pour que le chloroforme repasse dans la partie étroite et on laisse reposer une heure dans l'eau. Pour faciliter le dépôt du chloroforme on imprime fréquemment à l'appareil un

[1] *Zeitschr. f. anal. Chem.*, 1896, S. 159.

mouvement de rotation autour de son axe longitudinal. Au bout d'une heure, on lit le niveau du chloroforme et on calcule la quantité de produits secondaires de la fermentation, en retranchant, de l'accroissement de volume ainsi obtenu, celui que l'on obtient dans le même appareil avec l'alcool de contrôle et en multipliant cette différence par 2,2. On obtient alors la teneur centésimale de 11 parties d'alcool absolu en huiles de Fusel (voir les tables suivantes).

L'alcool brut (généralement à 82°85 pondéraux) contient, calculé par rapport à 100 p. d'alcool absolu, entre 0,09 et 0,68 o/o d'huile de Fusel, en moyenne 0,37. L'alcool de pommes de terre en contient en moyenne 0,321, l'alcool de seigle 0,447 et l'alcool de maïs 0,489 o/o. Ces chiffres datent de 1893 ; mais comme depuis on travaille presque partout avec des appareils distillatoires nouveaux produisant de l'alcool brut très concentré, la teneur en huile de Fusel descend au-dessous de 0,1 o/o.

Pour la dénaturation générale de l'alcool qui, en huiles de Fusel, ne contient pas plus de 1 o/o de sa teneur en alcool et qui n'est pas livré dans le commerce à un degré (pondéral) inférieur à 80, on se sert d'un mélange de 4 volumes d'esprit de bois et 1 volume de bases pyridiques (dénaturant général).

On ajoute 2,5 litres de ce mélange pour 100 litres d'alcool. A côté de cela, les dénaturants particuliers sont très variés suivant le mode d'utilisation industriel de l'alcool.

Table servant à déterminer la teneur en huile de Fusel

(on entend par accroissement de volume la différence des augmentations produites par l'alcool pur et par l'alcool contenant de l'huile de Fusel).

Centimètres cubes	Huile de Fusel — Volume 0/0	Centimètres cubes	Huile de Fusel — Volume 0/0	Centimètres cubes	Huile de Fusel — Volume 0/0
0,01	0,0066	0,23	0,1525	0,45	0,2984
0,02	0,0133	0,24	0,15914	0,46	0,3050
0,03	0,0199	0,25	0,1658	0,47	0,3117
0,04	0,0265	0,26	0,1724	0,48	0,3183
0,05	0,0332	0,27	0,17904	0,49	0,3249
0,06	0,0398	0,28	0,1857	0,50	0,3316
0,07	0,0464	0,29	0,1923	0,51	0,3382
0,08	0,05305	0,30	0,1989	0,52	0,3448
0,09	0,0597	0,31	0,20554	0,53	0,35144
0,10	0,0663	0,32	0,2122	0,54	0,3581
0,11	0,07294	0,33	0,2188	0,55	0,3647
0,12	0,0796	0,34	0,2255	0,56	0,37134
0,13	0,0862	0,35	0,2321	0,57	0,3780
0,14	0,0928	0,36	0,2387	0,58	0,3846
0,15	0,0995	0,37	0,24535	0,59	0,3912
0,16	0,1061	0,38	0,2520	0,60	0,3979
0,17	0,1127	0,39	0,2586	0,61	0,4045
0,18	0,1194	0,40	0,26524	0,62	0,4111
0,19	0,1260	0,41	0,2719	0,63	0,4178
0,20	0,1326	0,42	0,2785	0,64	0,4244
0,21	0,1393	0,43	0,2851	0,65	0,4310
0,22	0,1459	0,44	0,2918		

Réduction du degré de l'eau-de-vie à 24,7 degrés pondéraux (30° volumétriques).

A 100 cc. d'eau-de-vie dont le degré pondéral est	Il faut ajouter une quantité d'eau en cc. de	A 100 cc. d'eau-de-vie dont le degré pondéral est	Il faut ajouter une quantité d'eau en cc. de	A 100 cc. d'eau-de-vie dont le degré pondéral est	Il faut ajouter une quantité d'eau en cc. de
24,8	0,5	30,4	22,2	36,0	43,5
24,9	0,9	30,5	22,6	36,1	43,8
25,0	1,3	30,6	23,0	36,2	44,2
25,1	1,7	30,7	23,3	36,3	44,6
25,2	2,0	30,8	23,7	36,4	45,0
25,3	2,4	30,9	24,1	36,5	45,3
25,4	2,8	31,0	24,5	36,6	45,7
25,5	3,2	31,1	24,9	36,7	46,1
25,6	3,6	31,2	25,3	36,8	46,5
25,7	4,0	31,3	25,6	36,9	46,8
25,8	4,4	31,4	26,0	37,0	47,2
25,9	4,8	31,5	26,4	37,1	47,6
26,0	5,2	31,6	26,8	37,2	48,0
26,1	5,6	31,7	27,2	37,3	48,3
26,2	5,9	31,8	27,6	37,4	48,7
26,3	6,3	31,9	27,9	37,5	49,1
26,4	6,7	32,0	28,3	37,6	49,5
26,5	7,1	32,1	28,7	37,7	49,8
26,6	7,5	32,2	29,1	37,8	50,2
26,7	7,9	32,3	29,5	37,9	50,6
26,8	8,3	32,4	29,8	38,0	51,0
26,9	8,7	32,5	30,2	38,1	51,4
27,0	9,1	32,6	30,6	38,2	51,7
27,1	9,4	32,7	31,0	38,3	52,1
27,2	9,8	32,8	31,4	38,4	52,4
27,3	10,2	32,9	31,7	38,5	52,8
27,4	10,6	33,0	32,1	38,6	53,2
27,5	11,0	33,1	32,5	38,7	53,5
27,6	11,4	33,2	32,9	38,8	53,9
27,7	11,8	33,3	33,3	38,9	54,3
27,8	12,2	33,4	33,7	39,0	54,7
27,9	12,6	33,5	34,0	39,1	55,0
28,0	12,9	33,6	34,4	39,2	55,4
28,1	13,3	33,7	34,8	39,3	55,7
28,2	13,7	33,8	35,2	39,4	56,1
28,3	14,1	33,9	35,5	39,5	56,5
28,4	14,5	34,0	35,9	39,6	56,9
28,5	14,9	34,1	36,3	39,7	57,2
28,6	15,3	34,2	36,7	39,8	57,6
28,7	15,6	34,3	37,1	39,9	58,0
28,8	16,0	34,4	37,4	40,0	58,4
28,9	16,4	34,5	37,8	40,1	58,7
29,0	16,8	34,6	38,2	40,2	59,1
29,1	17,2	34,7	38,6	40,3	59,5
29,2	17,6	34,8	39,0	40,4	59,8
29,3	18,0	34,9	39,3	40,5	60,2
29,4	18,3	35,0	39,7	40,6	60,6
29,5	18,7	35,1	40,1	40,7	60,9
29,6	19,1	35,2	40,5	40,8	61,3
29,7	19,5	35,3	40,8	40,9	61,7
29,8	19,9	35,4	41,2	41,0	62,0
29,9	20,3	35,5	41,6	41,1	62,4
30,0	20,7	35,6	42,0	41,2	62,8
30,1	21,0	35,7	42,3	41,3	63,1
30,2	21,4	35,8	42,7	41,4	63,5
30,3	21,8	35,9	43,1	41,5	63,9

A 100 cc. d'eau-de-vie dont le degré pondéral est	Il faut ajouter une quantité d'eau en cc. de	A 100 cc. d'eau-de-vie dont le degré pondéral est	Il faut ajouter une quantité d'eau en cc. de	A 100 cc. d'eau-de-vie dont le degré pondéral est	Il faut ajouter une quantité d'eau en cc. de
41,6	64,2	47,8	86,5	54,0	108,1
41,7	64,6	47,9	86,9	54,1	108,4
41,8	65,0	48,0	87,2	54,2	108,8
41,9	65,3	48,1	87,6	54,3	109,1
42,0	65,7	48,2	87,9	54,4	109,5
42,1	66,1	48,3	88,3	54,5	109,8
42,2	66,4	48,4	88,7	54,6	110,1
42,3	66,8	48,5	89,0	54,7	110,5
42,4	67,1	48,6	89,4	54,8	110,8
42,5	67,5	48,7	89,7	54,9	111,2
42,6	67,9	48,8	90,1	55,0	111,5
42,7	68,2	48,9	90,4	55,1	111,8
42,8	68,6	49,0	90,8	55,2	112,2
42,9	69,0	49,1	91,1	55,3	112,5
43,0	69,3	49,2	91,5	55,4	112,9
43,1	69,7	49,3	91,8	55,5	113,2
43,2	70,0	49,4	92,2	55,6	113,5
43,3	70,4	49,5	92,5	55,7	113,9
43,4	70,8	49,6	92,9	55,8	114,2
43,5	71,1	49,7	93,2	55,9	114,6
43,6	71,5	49,8	93,6	56,0	114,9
43,7	71,9	49,9	93,9	56,1	115,2
43,8	72,3	50,0	94,3	56,2	115,6
43,9	72,6	50,1	94,6	56,3	115,9
44,0	72,9	50,2	95,0	56,4	116,2
44,1	73,3	50,3	95,3	56,5	116,6
44,2	73,7	50,4	95,7	56,6	116,9
44,3	74,0	50,5	96,0	56,7	117,3
44,4	74,4	50,6	96,4	56,8	117,6
44,5	74,7	50,7	96,7	56,9	117,9
44,6	75,1	50,8	97,1	57,0	118,3
44,7	75,5	50,9	97,4	57,1	118,6
44,8	75,8	51,0	97,8	57,2	118,9
44,9	76,2	51,1	98,1	57,3	119,3
45,0	76,5	51,2	98,5	57,4	119,6
45,1	76,9	51,3	98,8	57,5	119,9
45,2	77,3	51,4	99,1	57,6	120,3
45,3	77,6	51,5	99,5	57,7	120,6
45,4	78,0	51,6	99,8	57,8	120,9
45,5	78,3	51,7	100,2	57,9	121,3
45,6	78,7	51,8	100,5	58,0	121,6
45,7	79,1	51,9	100,9	58,1	122,0
45,8	79,4	52,0	101,2	58,2	122,3
45,9	79,8	52,1	101,6	58,3	122,6
46,0	80,1	52,2	101,9	58,4	123,0
46,1	80,5	52,3	102,3	58,5	123,3
46,2	80,8	52,4	102,6	58,6	123,6
46,3	81,2	52,5	102,9	58,7	124,0
46,4	81,6	52,6	103,3	58,8	124,3
46,5	81,9	52,7	103,6	58,9	124,6
46,6	82,3	52,8	104,0	59,0	124,9
46,7	82,6	52,9	104,3	59,1	125,3
46,8	83,0	53,0	104,7	59,2	125,6
46,9	83,3	53,1	105,0	59,3	125,9
47,0	83,7	53,2	105,3	59,4	126,3
47,1	84,1	53,3	105,7	59,5	126,6
47,2	84,4	53,4	106,0	59,6	126,9
47,3	84,8	53,5	106,4	59,7	127,3
47,4	85,1	53,6	106,7	59,8	127,6
47,5	85,5	53,7	107,1	59,9	127,9
47,6	85,8	53,8	107,4	60,0	128,3
47,7	86,2	53,9	107,7	60,1	128,6

A 100 cc. d'eau-de-vie dont le degré pondéral est	Il faut ajouter une quantité d'eau en cc. de	A 100 cc. d'eau-de-vie dont le degré pondéral est	Il faut ajouter une quantité d'eau en cc. de	A 100 cc. d'eau-de-vie dont le degré pondéral est	Il faut ajouter une quantité d'eau en cc. de
60,2	128,9	66,4	149,0	72,6	168,3
60,3	129,2	66,5	149,3	72,7	168,6
60,4	129,6	66,6	149,6	72,8	168,9
60,5	129,9	66,7	149,9	72,9	169,2
60,6	130,2	66,8	150,2	73,0	169,5
60,7	130,6	66,9	150,6	73,1	169,8
60,8	130,9	67,0	150,9	73,2	170,1
60,9	131,2	67,1	151,2	73,3	170,4
61,0	131,5	67,2	151,5	73,4	170,7
61,1	131,9	67,3	151,8	73,5	171,0
61,2	132,2	67,4	152,1	73,6	171,3
61,3	132,5	67,5	152,5	73,7	171,6
61,4	132,9	67,6	152,8	73,8	171,9
61,5	133,2	67,7	153,1	73,9	172,2
61,6	133,5	67,8	153,4	74,0	172,5
61,7	133,8	67,9	153,7	74,1	172,8
61,8	134,2	68,0	154,0	74,2	173,1
61,9	134,5	68,1	154,4	74,3	173,4
62,0	134,8	68,2	154,7	74,4	173,7
62,1	135,2	68,3	155,0	74,5	174,0
62,2	135,5	68,4	155,3	74,6	174,3
62,3	135,8	68,5	155,6	74,7	174,6
62,4	136,1	68,6	155,9	74,8	174,9
62,5	136,5	68,7	156,2	74,9	175,2
62,6	136,8	68,8	156,5	75,0	175,5
62,7	137,1	68,9	156,9	75,1	175,8
62,8	137,4	69,0	157,2	75,2	176,1
62,9	137,8	69,1	157,5	75,3	176,4
63,0	138,1	69,2	157,8	75,4	176,7
63,1	138,4	69,3	158,1	75,5	177,0
63,2	138,7	69,4	158,4	75,6	177,3
63,3	139,0	69,5	158,7	75,7	177,6
63,4	139,4	69,6	159,0	75,8	177,9
63,5	139,7	69,7	159,3	75,9	178,2
63,6	140,0	69,8	159,7	76,0	178,5
63,7	140,3	69,9	160,0	76,1	178,8
63,8	140,7	70,0	160,3	76,2	179,1
63,9	141,0	70,1	160,6	76,3	179,4
64,0	141,3	70,2	160,9	76,4	179,7
64,1	141,6	70,3	161,2	76,5	180,0
64,2	142,0	70,4	161,5	76,6	180,3
64,3	142,3	70,5	161,8	76,7	180,6
64,4	142,6	70,6	162,1	76,8	180,9
64,5	142,9	70,7	162,4	76,9	181,2
64,6	143,2	70,8	162,8	77,0	181,5
64,7	143,6	70,9	163,1	77,1	181,8
64,8	143,9	71,0	163,4	77,2	182,1
64,9	144,2	71,1	163,7	77,3	182,4
65,0	144,5	71,2	164,0	77,4	182,6
65,1	144,8	71,3	164,3	77,5	182,9
65,2	145,2	71,4	164,6	77,6	183,2
65,3	145,5	71,5	164,9	77,7	183,5
65,4	145,8	71,6	165,2	77,8	183,8
65,5	146,1	71,7	165,5	77,9	184,1
65,6	146,4	71,8	165,8	78,0	184,4
65,7	146,8	71,9	166,1	78,1	184,7
65,8	147,1	72,0	166,4	78,2	185,0
65,9	147,4	72,1	166,7	78,3	185,3
66,0	147,7	72,2	167,0	78,4	185,6
66,1	148,0	72,3	167,4	78,5	185,9
66,2	148,3	72,4	167,7	78,6	186,2
66,3	148,7	72,5	168,0	78,7	186,5

A 100 cc. d'eau-de-vie dont le degré pondéral est	Il faut ajouter une quantité d'eau en cc. de	A 100 cc. d'eau-de-vie dont le degré pondéral est	Il faut ajouter une quantité d'eau en cc. de	A 100 cc. d'eau-de-vie dont le degré pondéral est	Il faut ajouter une quantité d'eau en cc. de
78,8	186,7	85,0	204,4	91,2	221,0
78,9	187,0	85,1	204,6	91,3	221,3
79,0	187,3	85,2	204,9	91,4	221,5
79,1	187,6	85,3	205,2	91,5	221,8
79,2	187,9	85,4	205,5	91,6	222,0
79,3	188,2	85,5	205,7	91,7	222,3
79,4	188,5	85,6	206,0	91,8	222,5
79,5	188,7	85,7	206,3	91,9	222,8
79,6	189,1	85,8	206,6	92,0	223,1
79,7	189,4	85,9	206,8	92,1	223,3
79,8	189,6	86,0	207,1	92,2	223,6
79,9	189,9	86,1	207,4	92,3	223,8
80,0	190,2	86,2	207,7	92,4	224,1
80,1	190,5	86,3	207,9	92,5	224,3
80,2	190,8	86,4	208,2	92,6	224,6
80,3	191,1	86,5	208,5	92,7	224,9
80,4	191,4	86,6	208,8	92,8	225,1
80,5	191,7	86,7	209,0	92,9	225,4
80,6	192,0	86,8	209,3	93,0	225,6
80,7	192,2	86,9	209,6	93,1	225,9
80,8	192,5	87,0	209,9	93,2	226,1
80,9	192,8	87,1	210,1	93,3	226,4
81,0	19?,1	87,2	210,4	93,4	226,6
81,1	193,4	87,3	210,7	93,5	226,9
81,2	193,7	87,4	210,9	93,6	227,1
81,3	194,0	87,5	211,2	93,7	227,4
81,4	194,3	87,6	211,5	93,8	227,6
81,5	194,5	87,7	211,7	93,9	227,9
81,6	194,8	87,8	212,0	94,0	228,1
81,7	195,1	87,9	212,3	94,1	228,4
81,8	195,4	88,0	212,6	94,2	228,6
81,9	195,7	88,1	212,8	94,3	228,9
82,0	196,0	88,2	213,1	94,4	229,1
82,1	196,2	88,3	213,4	94,5	229,4
82,2	196,5	88,4	213,6	94,6	229,6
82,3	196,8	88,5	213,9	94,7	229,9
82,4	197,1	88,6	214,2	94,8	230,1
82,5	197,4	88,7	214,4	94,9	230,4
82,6	197,7	88,8	214,7	95,0	230,6
82,7	197,9	88,9	215,0	95,1	230,9
82,8	198,2	89,0	215,2	95,2	231,1
82,9	198,5	89,1	215,5	95,3	231,3
83,0	198,8	89,2	215,8	95,4	231,6
83,1	199,1	89,3	216,0	95,5	231,9
83,2	199,4	89,4	216,3	95,6	232,1
83,3	199,6	89,5	216,6	95,7	232,3
83,4	199,9	89,6	216,8	95,8	232,6
83,5	200,2	89,7	217,1	95,9	232,8
83,6	200,5	89,8	217,3	96,0	233,1
83,7	200,8	89,9	217,6	96,1	233,3
83,8	201,0	90,0	217,9	96,2	233,5
83,9	201,3	90,1	218,1	96,3	233,8
84,0	201,6	99,2	218,4	96,4	234,0
84,1	201,9	90,3	218,7	96,5	234,3
84,2	202,1	90,4	218,9	96,6	234,5
84,3	202,4	90,5	219,2	96,7	234,7
84,4	202,7	90,6	219,4	96,8	235,0
84,5	203,0	90,7	219,7	96,9	235,2
84,6	203,3	90,8	220,0	97,0	235,5
84,7	203,5	90,9	220,2	97,1	235,7
84,8	203,8	91,0	220,5	97,2	235,9
84,9	204,1	91,1	220,7	97,3	236,2

A 100 cc. d'eau-de-vie dont le degré pondéral est	Il faut ajouter une quantité d'eau en cc. de	A 100 cc. d'eau-de-vie dont le degré pondéral est	Il faut ajouter une quantité d'eau en cc. de	A 100 cc. d'eau-de-vie dont le degré pondéral est	Il faut ajouter une quantité d'eau en cc. de
60,2	128,9	66,4	149,0	72,6	168,3
60,3	129,2	66,5	149,3	72,7	168,6
60,4	129,6	66,6	149,6	72,8	168,9
60,5	129,9	66,7	149,9	72,9	169,2
60,6	130,2	66,8	150,2	73,0	169,5
60,7	130,6	66,9	150,6	73,1	169,8
60,8	130,9	67,0	150,9	73,2	170,1
60,9	131,2	67,1	151,2	73,3	170,4
61,0	131,5	67,2	151,5	73,4	170,7
61,1	131,9	67,3	151,8	73,5	171,0
61,2	132,2	67,4	152,1	73,6	171,3
61,3	132,5	67,5	152,5	73,7	171,6
61,4	132,9	67,6	152,8	73,8	171,9
61,5	133,2	67,7	153,1	73,9	172,2
61,6	133,5	67,8	153,4	74,0	172,5
61,7	133,8	67,9	153,7	74,1	172,8
61,8	134,2	68,0	154,0	74,2	173,1
61,9	134,5	68,1	154,4	74,3	173,4
62,0	134,8	68,2	154,7	74,4	173,7
62,1	135,2	68,3	155,0	74,5	174,0
62,2	135,5	68,4	155,3	74,6	174,3
62,3	135,8	68,5	155,6	74,7	174,6
62,4	136,1	68,6	155,9	74,8	174,9
62,5	136,5	68,7	156,2	74,9	175,2
62,6	136,8	68,8	156,5	75,0	175,5
62,7	137,1	68,9	156,9	75,1	175,8
62,8	137,4	69,0	157,2	75,2	176,1
62,9	137,8	69,1	157,5	75,3	176,4
63,0	138,1	69,2	157,8	75,4	176,7
63,1	138,4	69,3	158,1	75,5	177,0
63,2	138,7	69,4	158,4	75,6	177,3
63,3	139,0	69,5	158,7	75,7	177,6
63,4	139,4	69,6	159,0	75,8	177,9
63,5	139,7	69,7	159,3	75,9	178,2
63,6	140,0	69,8	159,7	76,0	178,5
63,7	140,3	69,9	160,0	76,1	178,8
63,8	140,7	70,0	160,3	76,2	179,1
63,9	141,0	70,1	160,6	76,3	179,4
64,0	141,3	70,2	160,9	76,4	179,7
64,1	141,6	70,3	161,2	76,5	180,0
64,2	142,0	70,4	161,5	76,6	180,3
64,3	142,3	70,5	161,8	76,7	180,6
64,4	142,6	70,6	162,1	76,8	180,9
64,5	142,9	70,7	162,4	76,9	181,2
64,6	143,2	70,8	162,8	77,0	181,5
64,7	143,6	70,9	163,1	77,1	181,8
64,8	143,9	71,0	163,4	77,2	182,1
64,9	144,2	71,1	163,7	77,3	182,4
65,0	144,5	71,2	164,0	77,4	182,6
65,1	144,8	71,3	164,3	77,5	182,9
65,2	145,2	71,4	164,6	77,6	183,2
65,3	145,5	71,5	164,9	77,7	183,5
65,4	145,8	71,6	165,2	77,8	183,8
65,5	146,1	71,7	165,5	77,9	184,1
65,6	146,4	71,8	165,8	78,0	184,4
65,7	146,8	71,9	166,1	78,1	184,7
65,8	147,1	72,0	166,4	78,2	185,0
65,9	147,4	72,1	166,7	78,3	185,3
66,0	147,7	72,2	167,0	78,4	185,6
66,1	148,0	72,3	167,4	78,5	185,9
66,2	148,3	72,4	167,7	78,6	186,2
66,3	148,7	72,5	168,0	78,7	186,5

A 100 cc. d'eau-de-vie dont le degré pondéral est	Il faut ajouter une quantité d'eau en cc. de	A 100 cc. d'eau-de-vie dont le degré pondéral est	Il faut ajouter une quantité d'eau en cc. de	A 100 cc. d'eau-de-vie dont le degré pondéral est	Il faut ajouter une quantité d'eau en cc. de
78,8	186,7	85,0	204,4	91,2	221,0
78,9	187,0	85,1	204,6	91,3	221,3
79,0	187,3	85,2	204,9	91,4	221,5
79,1	187,6	85,3	205,2	91,5	221,8
79,2	187,9	85,4	205,5	91,6	222,0
79,3	188,2	85,5	205,7	91,7	222,3
79,4	188,5	85,6	206,0	91,8	222,5
79,5	188,7	85,7	206,3	91,9	222,8
79,6	189,1	85,8	206,6	92,0	223,1
79,7	189,4	85,9	206,8	92,1	223,3
79,8	189,6	86,0	207,1	92,2	223,6
79,9	189,9	86,1	207,4	92,3	223,8
80,0	190,2	86,2	207,7	92,4	224,1
80,1	190,5	86,3	207,9	92,5	224,3
80,2	190,8	86,4	208,2	92,6	224,6
80,3	191,1	86,5	208,5	92,7	224,9
80,4	191,4	86,6	208,8	92,8	225,1
80,5	191,7	86,7	209,0	92,9	225,4
80,6	192,0	86,8	209,3	93,0	225,6
80,7	192,2	86,9	209,6	93,1	225,9
80,8	192,5	87,0	209,9	93,2	226,1
80,9	192,8	87,1	210,1	93,3	226,4
81,0	193,1	87,2	210,4	93,4	226,6
81,1	193,4	87,3	210,7	93,5	226,9
81,2	193,7	87,4	210,9	93,6	227,1
81,3	194,0	87,5	211,2	93,7	227,4
81,4	194,3	87,6	211,5	93,8	227,6
81,5	194,5	87,7	211,7	93,9	227,9
81,6	194,8	87,8	212,0	94,0	228,1
81,7	195,1	87,9	212,3	94,1	228,4
81,8	195,4	88,0	212,6	94,2	228,6
81,9	195,7	88,1	212,8	94,3	228,9
82,0	196,0	88,2	213,1	94,4	229,1
82,1	196,2	88,3	213,4	94,5	229,4
82,2	196,5	88,4	213,6	94,6	229,6
82,3	196,8	88,5	213,9	94,7	229,9
82,4	197,1	88,6	214,2	94,8	230,1
82,5	197,4	88,7	214,4	94,9	230,4
82,6	197,7	88,8	214,7	95,0	230,6
82,7	197,9	88,9	215,0	95,1	230,9
82,8	198,2	89,0	215,2	95,2	231,1
82,9	198,5	89,1	215,5	95,3	231,3
83,0	198,8	89,2	215,8	95,4	231,6
83,1	199,1	89,3	216,0	95,5	231,9
83,2	199,4	89,4	216,3	95,6	232,1
83,3	199,6	89,5	216,6	95,7	232,3
83,4	199,9	89,6	216,8	95,8	232,6
83,5	200,2	89,7	217,1	95,9	232,8
83,6	200,5	89,8	217,3	96,0	233,1
83,7	200,8	89,9	217,6	96,1	233,3
83,8	201,0	90,0	217,9	96,2	233,5
83,9	201,3	90,1	218,1	96,3	233,8
84,0	201,6	99,2	218,4	96,4	234,0
84,1	201,9	90,3	218,7	96,5	234,3
84,2	202,1	90,4	218,9	96,6	234,5
84,3	202,4	90,5	219,2	96,7	234,7
84,4	202,7	90,6	219,4	96,8	235,0
84,5	203,0	90,7	219,7	96,9	235,2
84,6	203,3	90,8	220,0	97,0	235,5
84,7	203,5	90,9	220,2	97,1	235,7
84,8	203,8	91,0	220,5	97,2	235,9
84,9	204,1	91,1	220,7	97,3	236,2

A 100 cc. d'eau-de-vie dont le degré pondéral est	Il faut ajouter une quantité d'eau en cc. de	A 100 cc. d'eau-de-vie dont le degré pondéral est	Il faut ajouter une quantité d'eau en cc. de	A 100 cc. d'eau-de-vie dont le degré pondéral est	Il faut ajouter une quantité d'eau en cc. de
97,4	236,4	98,3	238,5	99,2	240,6
97,5	236,6	98,4	238,8	99,3	240,8
97,6	236,9	98,5	239,0	99,4	241,1
97,7	237,1	98,6	239,2	99,5	241,3
97,8	237,3	98,7	239,5	99,6	241,5
97,9	237,6	98,8	239,7	99,7	241,8
98,0	237,8	98,9	239,9	99,8	242,0
98,1	238,1	99,0	240,1	99,9	242,2
98,2	238,3	99,1	240,4	100,0	242,4

Augmentation du degré de l'eau-de-vie jusqu'à 24,7 degrés pondéraux (80° volumétriques).

A 100 cc. d'eau-de-vie dont le degré pondéral est	Il faut ajouter une quantité d'alcool absolu en cc de	A 100 cc. d'eau-de-vie dont le degré pondéral est	Il faut ajouter une quantité d'alcool absolu en cc de	A 100 cc. d'eau-de-vie dont le degré pondéral est	Il faut ajouter une quantité d'alcool absolu en cc. de
22,50	3,52	23,25	2,31	24,00	1,09
22,55	3,44	23,30	2,23	24,05	1,01
22,60	3,36	23,35	2,15	24,10	0,93
22,65	3,28	23,40	2,07	24,15	0,85
22,70	3,20	23,45	1,98	24,20	0,77
22,75	3,11	23,50	1,90	24,25	0,69
22,80	3,04	23,55	1,82	24,30	0,61
22,85	2,96	23,60	1,74	24,35	0,53
22,90	2,88	23,65	1,66	24,40	0,45
22,95	2,79	23,70	1,58	24,45	0,37
23,00	2,71	23,75	1,50	24,50	0,29
23,05	2,63	23,80	1,42	24,55	0,21
23,10	2,55	23,85	1,34	24,60	0,12
23,15	2,47	23,90	1,26	24,65	0,04
23,20	2,39	23,95	1,18		

[*Méthode officielle française.* — « *Liqueur type.* — Solution renfermant 0 gr. 667 d'alcool isobutylique pur par litre d'alcool pur à 66°7. »

« *Mode opératoire.* — 100 cm³ d'alcool ou d'eau-de-vie à analyser, préalablement distillé et amené exactement au titre alcoolique de 50°, sont placés dans un ballon de 250 cm³ ; on ajoute 1 cm³ d'aniline pure et 1 cm³ d'acide phosphorique sirupeux pur et quelques grains de pierre ponce, et on chauffe au réfrigérant à reflux, de manière à maintenir le liquide à une douce ébullition pendant une heure. Au bout de ce temps, on cesse de chauffer, et, quand le liquide est refroidi, on le distille. »

« Il faut avoir soin, pour effectuer cette distillation, d'incliner le ballon à 45° environ et de le relier à un serpentin de verre par un tube assez large et terminé en biseau. Le réfrigérant doit être bien refroidi et avoir environ 1 m. de longueur, de manière que le liquide distillé s'écoule à

la température ordinaire ; on recueille, dans un petit ballon jaugé, exactement 75 cm³ de liquide, qui renferment la totalité de l'alcool et marquent par conséquent 66°7 à l'alcoomètre. On rend ce mélange homogène par agitation. »

« On fait agir l'acide sulfurique sur ce liquide ; pour cela on se sert de petits matras d'essayeur d'une capacité de 100 cm³, dont on coupe le col de manière que celui-ci mesure environ 20 cm³ de long. Avec une pipette, on mesure exactement 10 cm³ de l'alcool distillé, qu'on introduit dans un matras propre et sec [1], on introduit 10 cm³ d'acide sulfurique monohydraté pur et incolore, qu'on fait couler le long de la paroi du matras, de manière qu'il se réunisse au fond ; on mélange ensuite vivement l'alcool et l'acide et on chauffe le mélange à 120° pendant une heure dans un bain de chlorure de calcium bouillant à cette température et maintenu à un niveau constant par un ballon d'alimentation rempli d'eau. »

« En même temps que l'alcool ou les alcools à essayer, on met dans le bain un matras contenant 10 cm³ de liqueur type à 0,667 d'alcool isobutylique pur et 10 cm³ d'acide sulfurique. »

« On remarquera que cette solution type a une composition telle qu'elle correspond au produit de la distillation d'une solution de 0 gr. 500 d'alcool isobutylique pur dans 1 litre d'alcool à 50°, la distillation étant faite dans les conditions de l'expérience, c'est-à-dire en receuillant les trois quarts du liquide distillé. De cette manière, la comparaison entre l'alcool à essayer et la liqueur type peut se faire aisément. »

« Quand l'alcool à essayer et la solution type ont été soumis pendant une heure à l'action de l'acide et à la température de 120°, on retire les matras du bain de chlorure de calcium et on les laisse refroidir, puis on les compare au colorimètre en donnant au type une épaisseur de 10 mm.

« L'intensité colorante obtenue n'est pas absolument proportionnelle à la teneur en alcool isobutylique. Le tableau ci-dessous permettra d'établir une courbe donnant la teneur en alcools supérieurs, évalués en alcool isobutylique et calculés en grammes par hectolitre d'alcool à 100° :

Indication du colorimètre (épaisseur en 1/10e de millimètre)	Alcools supérieurs par hectolitre d'alcool à 100° — Grammes
2.000	10
830	20
330	40
195	60
132	80
100	100
44	200
37	250
31	300
23	400

[1] Pour nettoyer les matras, on y fait chauffer de l'acide sulfurique, puis on les rince plusieurs fois à l'eau et on les fait égoutter.

« De même que nous l'avons dit pour les aldéhydes, si l'intensité colorante de l'alcool examiné est très différente de celle du type, il sera bon de faire un second essai en diluant l'un ou l'autre de ces alcools avec une proportion déterminée d'alcool pur à 66°7. »]

7° **Recherche de l'esprit de bois.** — Le procédé repose sur le fait que la diméthylaniline donne par oxydation du violet de méthyle et que la diéthylaniline n'en produit pas.

Pour exécuter l'essai, on ajoute à 10 cm³ d'alcool, 15 gr. d'iode et 2 gr. de phosphore rouge, et les iodures alcooliques formés sont distillés au bain-marie dans un petit entonnoir à séparation (avec 30 à 40 cm³ d'eau). Les iodures séparés sont introduits dans un petit ballon à col étroit dans lequel on avait mis préalablement 6 cm³ d'aniline fraîchement distillée. En chauffant le mélange à 50-60° C. au bain-marie, le mélange se fige par formation d'iodhydrate d'aniline bisubstituée que l'on reprend par l'eau bouillante jusqu'à ce que la solution soit claire ; on précipite les bases libres par addition de lessive de potasse, on additionne d'eau de façon à ce que le volume arrive dans le col du ballon et on laisse s'éclaircir le liquide jaune oléagineux. Pour l'oxydation des bases, on se sert d'un mélange obtenu en broyant 2 gr. de chlorure de sodium, 3 gr. de nitrate de cuivre et 180 gr. de sable, on dessèche à 50° et pulvérise. On introduit 10 gr. de ce mélange dans un tube à essai de 2 cm. de diamètre et on laisse couler 1 cm³. des bases huileuses. On mélange avec une baguette de verre et on chauffe au bain-marie pendant 10 heures à 90° C. Alors on désagrège, dans une capsule de porcelaine, la masse noire qui s'est formée dans le tube, on la fait bouillir avec 100 cm³ d'alcool absolu, on filtre sur un filtre à plis et on dilue 1 cm³ du filtrat dans 500 cm³ d'eau. S'il y a de l'alcool méthylique dans le produit à essayer, la solution est plus ou moins colorée en violet, l'alcool éthylique pur ne donnant que des solutions colorées en jaune rougeâtre très faible. Il est bon d'effectuer des contre-expériences avec de l'alcool éthylique [1] pur et des mélanges d'alcool éthylique et d'alcool méthylique.

Von Rackow et Schtarbanow [2] ont décrit un autre procédé de recherche de l'alcool méthylique basé sur la formation d'aldéhyde formique au moyen d'une spirale de platine portée au rouge. Cette méthode doit servir notamment pour la recherche d'alcool « renaturé ».

[*Méthode officielle française.* — « a. *Procédé* Trillat, *modifié par* Wolff. — On fait dissoudre dans un ballon 15 gr. de bichromate de potasse dans 130 cm³ d'eau ; on ajoute 70 cm³ de SO^4H^2 au 1/5 et 10 cm³ d'alcool à 90-95° ou une quantité d'eau-de-vie contenant la proportion d'alcool équivalente; puis on laisse réagir pendant vingt minutes. On distille ; on recueille 25 cm³ qu'on rejette ; on distille ensuite un peu plus rapidement et on recueille 100 cm³. On prend 50 cm³ de ce distillat, on les place dans un petit flacon bouché à l'émeri et on ajoute

[1] *Vereinbarungen usw. f. d. Deutsche Reich.* Tome II, p. 130.
[2] *Chem. Ztg.* 1901, p. 434.

1 cm³ de diméthylaniline pure. On agite et on laisse en contact pendant vingt-quatre heures à la température ordinaire. On transvase le contenu du flacon dans un petit ballon ; on ajoute quelques grains de ponce, 4 à 5 gouttes de solution alcoolique très étendue de phénolphtaléine ; on introduit rapidement 3 cm³ de solution de soude (160 gr. de soude caustique par litre) ; puis on continue à verser la soude goutte à goutte jusqu'à coloration rose persistante, en ayant soin de ne pas dépasser ce point. On distille 30 cm³ pour éliminer la diméthylaniline; on ajoute au résidu de la distillation 25 cm³ d'eau et 1 cm³ d'acide acétique et 4 à 5 gouttes d'eau contenant en suspension un peu de bioxyde de plomb (2 gr. de PbO^2 par litre d'eau). »

« Si l'alcool renfermait de l'alcool méthylique, il se produit une coloration bleue résistant à l'ébullition. »

« M. Wolf conseille de faire un essai à blanc avec de l'alcool à 90-95° et deux autres essais : l'un avec de l'alcool renfermant 2/1000 d'alcool méthylique et l'autre avec de l'alcool contenant 5/1000 d'alcool méthylique. »]

8° **Recherche du benzol dans l'alcool.** — Cette recherche, d'après les expériences de l'auteur, s'effectue de la façon suivante : on agite 10 cm³ d'alcool avec 30 cm³ d'une solution de chlorure de calcium à 50 o/o comme dans le procédé officiel allemand de dosage de l'huile de Fusel ; le benzol se sépare à la partie supérieure de l'appareil qui est graduée. 1 cm³ correspond alors à 10 o/o de benzol (en volume).

Pour doser l'alcool, on agite 25 cm³ de l'alcool contenant le benzol avec 75 cm³ d'une solution de chlorure de calcium (à 50 o/o) ; on sépare les liquides dans un entonnoir à décantation et le résidu de benzol est lavé avec la solution de chlorure de calcium. On réunit les solutions de chlorure de calcium, on en sépare l'alcool par distillation et on dose celui-ci en déterminant le poids spécifique du liquide distillé par la méthode du flacon. La teneur en bases pyridiques peut être déterminée directement par titrage. On mélange 25 cm³ d'alcool avec 100 cm³ d'eau et on titre directement avec de l'acide sulfurique décinormal en se servant de papier Congo (virage : bleu). Dans le cas de la dénaturation normale, il faut environ 11 cm³ d'acide sulfurique décinormal.

Pour la recherche des autres dénaturants, il existe en Allemagne des prescriptions officielles [1] donnant des méthodes d'essai pour l'esprit de bois, les bases pyridiques, l'essence de lavande, l'essence de romarin, la solution de laque, le camphre, l'essence de térébenthine, le benzol, l'éther, le goudron, le chloroforme, l'iodoforme, la benzine de pétrole, l'alcool méthylique pur, l'huile de ricin, la lessive de soude et le vinaigre.

9° [**Dosage de l'acide cyanhydrique** (*Méthode officielle française.* — « Ce dosage, ainsi que celui de l'aldéhyde benzoïque, ne présente d'intérêt que dans le cas de l'analyse du kirsch. 200 cm³ de

[1] *Branntweinsteuer-Ausführungsbestimmungen, VIII. Teil der Branntweinsteuer-Befreiungsordnung*, Berlin 1900, p. 42 ff. et 66.

kirsch, placés dans un ballon de 500 cm³, sont additionnés de quelques gouttes de solution alcoolique de phénol-phtaléine, puis d'une solution de soude caustique jusqu'à ce que le liquide soit très nettement alcalin. On ajoute un peu de pierre ponce et on distille jusqu'à ce qu'il ne reste plus dans le ballon que 75 cm³ environ. On laisse refroidir. On ajoute 2 cm³ d'acide phosphorique à 60° B. et on distille à nouveau en faisant plonger l'extrémité du serpentin dans un petit ballon contenant 5 cm³ d'ammoniaque. On pousse la distillation jusqu'à ce qu'il ne reste plus que 20 cm³ dans le ballon. Le liquide ammoniacal est additionné de quelques gouttes de solution d'iodure de potassium et on y verse une solution de nitrate d'argent N/20 jusqu'à formation d'un léger louche persistant. Soit *n* le nombre de centimètres cubes de liqueur d'argent :

$n \times 0{,}0135$ = proportion d'HCy par litre de kirsch. »

10° **Dosage de l'aldéhyde benzoïque** (*Méthode officielle française*). — « Le produit de la distillation obtenu dans l'opération précédente est placé dans un ballon de 500 cm³ ; on ajoute 3 à 4 cm³ de réactif de Fischer fraîchement préparé. Ce réactif est formé de :

Chlorhydrate de phénylhydrazine .	2 gr.
Acétate de soude cristallisé . . .	3 »
Eau	20 cm³

« On agite, puis on ajoute 250 cm³ d'eau ; il se précipite de la benzilidène-phénylhydrazine. On filtre, on lave à l'eau faiblement alcoolisée ; puis on redissout le précipité dans un peu d'alcool absolu en recevant le liquide dans une capsule de verre tarée. On évapore dans le vide et on pèse. Soit *p* le poids obtenu :

$p \times 2{,}7$ donne le poide d'aldéhyde benzoïque dans 1 litre de kirsch. »

Alcools commerciaux. — Il n'existe pas de méthode chimique pour déterminer la nature des matières premières qui ont servi à la fabrication d'un alcool ; il suffit souvent pour cela de reconnaître l'odeur de l'alcool dilué.

On distingue dans le commerce les alcools rectifiés suivants :

1° Alcool de vin ; 2° alcool supérieur filtré (sur charbon de bois avant rectification ; 3° l'alcool supérieur ; 4° l'alcool extra-fin ; 5° l'alcool fin ; 6° l'alcool ordinaire.

L'alcool de vin et l'alcool supérieur filtré, tous deux passés au charbon, doivent être limpides et complètement incolores. La couleur joue un grand rôle dans le commerce ; les alcools faiblement colorés ne sont déjà plus considérés comme alcools supérieurs. L'odeur de l'alcool de vin doit être complètement neutre ; celle de l'alcool supérieur presque neutre. L'alcool supérieur doit être presque incolore et neutre à l'odorat, exempt de toutes impuretés et ne laisser que des traces comme résidu. Sa teneur doit être de 94 o/o à 95 o/o en poids.

L'alcool fin doit être limpide, incolore ou tout au plus faiblement

jaune; mélangé avec de l'eau, il ne doit pas se troubler; il doit posséder une odeur vive, mais ne pas sentir le Fusel et, de plus, il ne doit pas contenir d'acide, d'aldéhyde ou de furfurol. Teneur en alcool : 94 o/o (en poids). Les méthodes d'essais des alcools rectifiés varient suivant les différents pays (Allemagne, Russie, Suisse) et dépendent également des usages auxquels ces alcools sont destinés. Ainsi, les fabricants de poudre sans fumée imposent les conditions suivantes à leurs fournisseurs : l'alcool doit marquer au moins 92°56 pondéraux, être limpide et incolore, exempt d'odeurs étrangères et ne pas se troubler par addition d'eau ; son analyse chimique s'effectue de la façon suivante :

1. On évapore lentement 50 gr. d'alcool au bain-marie; le résidu obtenu ne doit pas dépasser 0,01 o/o.

2. On prend 50 cm^3 d'alcool auxquels on ajoute 1 cm^3 de lessive de potasse et on concentre à 5 cm^3. Le résidu saturé par de l'acide sulfurique ne doit pas avoir d'odeur d'huile de Fusel.

3. A 10 cm^3 d'alcool, on ajoute 10 gouttes d'huile d'aniline aussi incolore que possible et 2 à 3 gouttes d'acide chlorhydrique concentré ; il ne doit se produire qu'une faible coloration jaune, mais pas de coloration rouge.

4. Dans un vase à réaction, on verse avec précaution des volumes égaux d'acide sulfurique concentré et d'alcool l'un au-dessus de l'autre ; au bout d'un long repos, il ne doit pas se former de zone rose entre les deux liquides.

5. On mélange 10 cm^3 d'alcool avec 1 cm^3 de solution de permanganate de potassium à 1 o/oo ; le liquide rouge ne doit pas devenir jaune avant vingt minutes.

6. A 200 cm^3 d'alcool, on ajoute quelques gouttes de solution de phtaléine du phénol et on titre avec de la soude (soude N/5); pour saturer les acides libres, on ne devra pas employer plus de 0 cm^3 8 de soude.

II. — Eaux-de-vie comestibles.

Ce sont des eaux-de-vie plus ou moins diluées auxquelles on a ajouté des substances odorantes ou sapides, ou bien encore des eaux-de-vie distillées sur ces substances. D'après Sell, leur teneur en alcool varie entre 21,6 et 77,7 o/o (en volume) et la moyenne de 265 déterminations a donné 39 o/o (en volume) soit 32,5 o/o (en poids). Leur teneur en Fusel varie entre 0,0 et 0,58 o/o dans l'eau-de-vie, avec une moyenne de 0,115 o/o (265 déterminations). Les eaux-de-vie les plus riches en Fusel proviennent de la distillation des marcs de raisin [1].

[1] Sell, *Uber Branntweine*, Berlin 1888.

III. — Liqueurs

(*Méthode officielle française d'analyse*)

« [L'analyse des liqueurs comprend :

« 1° *Détermination du degré alcoolique*. — On distille 250 cm³ de liqueur avec 100 cm³ d'eau ; on recueille 250 cm³ sur lesquels on dose l'alcool au moyen de l'alcoomètre ; »

« 2° *Analyse de l'alcool*. — On élimine d'abord les essences avec du noir animal : on réduit le degré alcoolique à 25° par addition d'eau ; on ajoute à 600 cm³ de ce liquide 40 gr. de noir pur ; on agite ; on laisse en contact pendant vingt-quatre heures ; on filtre et on distille. Sur l'alcool distillé on dose aldéhydes, éthers, alcools supérieurs et furfurol comme il a été dit plus haut; »

« 3° *Dosage des essences* (Sanglé-Ferrière et Cuniasse). — On met dans un ballon de 250 cm³, 100 cm³ de liqueur et 10 cm³ d'eau ; on distille ; on recueille 100 cm³. 50 cm³ de ce distillat sont placés dans un ballon de 250 cm³ bouché à l'émeri ; on ajoute 25 cm³ d'un mélange à parties égales des solutions suivantes :

« Iode : 50 gr. par litre d'alcool à 96° ;

« Bichlorure de mercure : 60 gr. par litre d'alcool à 96°.

« On agite et on laisse en contact pendant trois heures à la température de 18°. »

« En même temps que cet essai, on en fait un autre avec les mêmes proportions d'iode et de bichlorure, mais avec de l'alcool sans essences. »

« Au bout de trois heures, on titre les deux solutions de l'hyposulfite de soude N/10 après les avoir additionnées de 10 cm³ de potassium à 10 o/o. »

« Soit N le nombre de centimètres cubes employés pour l'alcool pur et *n* le nombre de centimètres cubes employés pour la liqueur.

« N — *n* × 0,254 donnera la quantité d'iode absorbée par litre de liqueur. »

« On peut ensuite évaluer la quantité d'essences connaissant l'indice d'iode de l'essence dominante (l'examen organoleptique fournit cette indication. »

« Voici les quantités d'iode absorbées par 1 gr. de diverses essences :

	Grammes d'iode absorbés
Essence de térébentine	3,119
— de néroli	3,039
— de menthe anglaise	0,585
— d'orange	3,475
— d'amande amère	0,000
— de petite absinthe	0,939

	Grammes d'iode absorbés
Essence de grande absinthe . . .	0,508
— de badiane.	1,566
— d'anis	1,391
— d'hysope	0,683
— de fenouil	1,297
— de coriandre	2,605
— de tanaisie.	0,109

« Pour les essences formant le mélange de la liqueur d'absinthe, MM. Sanglé-Ferrière et Cuniasse prennent comme moyenne 1 gr. 238 d'iode absorbée par 1 gr. de mélange des essences composant cette liqueur.

« 4° *Dosage des sucres.* — (Voir l'instruction spéciale pour le dosage des sucres).

« 5° *Recherche de la nature des matières colorantes.* — (Voir l'instruction spéciale pour la recherche des colorants)].

IV. — Levure pressée

Les essais exécutés sur la levure portent sur les points suivants : composition, couleur, odeur, conservation, pureté et pouvoir-ferment.

Composition de la levure pressée. — La composition de la levure pressée peut varier entre des limites assez étendues.

La levure pressée normale contient en moyenne :

74 o/o d'eau.
2 o/o d'azote (correspondant à 12,5 o/o de protéine).
1,5 o/o de matières minérales.

Les autres constituants n'ont qu'une importance secondaire pour la détermination de la valeur de la levure pressée. Les cendres se composent principalement de potasse, de magnésie et d'acide phosphorique. De plus, elles contiennent un peu de chaux dont l'importance est moindre.

Ces différentes matières existent dans les cendres de la levure en proportions très variables. Cependant l'acide phosphorique et la potasse en constituent la majeure partie. Mitscherlich a donné la composition suivante pour une cendre de levure :

Acide phosphorique	53,9 o/o
Potasse.	39,8 »
Magnésie	6,0 »
Chaux	1,0 »

Couleur. — La levure ne doit pas présenter de rayures bleues produites par des bactéries ni de dépôt blanchâtre d'*oidium lactis*. Il ne doit pas y

avoir de colorations jaunes produites par des matières colorantes ou dues à des cellules de matières grasses provenant de produits du moût (maïs par exemple).

Odeur. — L'odeur doit être celle du vin frais aigrelet.

Conservation. — Par une longue exposition à l'air la levure ne doit pas devenir liquide.

Pureté. – L'essai microscopique indique la présence du ferment lactique existant toujours en petite quantité, et ainsi que la présence du ferment acétique, du ferment butyrique et des ferments de la putréfaction qui ne doivent pas exister dans une bonne levure; il indique aussi la présence d'amidon (réaction à l'iode) dont une partie provient du moût et dont l'autre est ajoutée à dessein. Ce dernier produit facilite la conservation de la levure, mais diminue son pouvoir ferment. Les cellules d'une levure mûre doivent être pleines et régulièrement rondes; l'intérieur doit présenter un aspect brillant et doit posséder quelques vacuoles. Autant que possible, il ne doit pas y avoir de cellules rabougries très granuleuses, bourgeonnées, non plus que des cellules mortes à protoplasme rétréci. Dans les essais comparatifs, on considère l'épaisseur des parois des cellules, la grosseur des cellules et la granulation du protoplasme (fine ou grossière). On trouve rarement dans la levure pressée un réseau gélatineux dans lequel se trouvent des cellules de levure.

Dans la décomposition des cellules, la couleur et la consistance du plasma varient; il devient plus foncé, plus liquide; les vacuoles grossissent et les limites nettes entre les vacuoles et le plasma disparaissent peu à peu; le plasma s'échappe des parois des cellules et se réunit dans le liquide cellulaire en grumeaux irréguliers. Enfin ceux-ci disparaissent également et les parois se dissolvent.

Les cellules contenant des vacuoles anormales (avec beaucoup de petites cellules) se décomposent facilement.

On reconnaît facilement l'addition de levure de bière, suivant les cas, par la formation d'ascosposes et par l'observation de produits résineux dérivés du houblon et de matières albuminoïdes provenant du moût de la bière.

Déterminations analytiques dans la levure. — *Eau.* — L'eau est dosée par dessiccation à 105° C.

Azote. — On traite un gramme de substance sèche par la méthode Kjeldahl.

Cendres. — On incinère 5 gr. de levure en chauffant doucement au début. Pour obtenir des cendres blanches, on reprend plusieurs fois par l'eau, on filtre, on incinère le résidu avec le filtre, on ajoute les filtrats, on évapore au bain-marie et on calcine une dernière fois le tout.

Acidité. — On délaie 20 gr. de levure avec 60 gr. d'eau environ. On chauffe à 60° C. et après refroidissement on complète à 100 cm^3 et on filtre après avoir bien agité. On prend 50 cm^3 du filtrat et on titre avec de la soude déci-normale.

Dosage de l'amidon. — Pour déterminer la quantité d'amidon mélan-

gée à la levure, on en dissout 25 gr. dans une grande quantité d'eau et on ajoute à ce mélange quelques gouttes d'une solution assez concentrée d'iode dans de l'iodure de potassium. On agite et on laisse se déposer l'iodure d'amidon bleu. Alors on siphone avec précaution le liquide qui est au-dessus de l'amidon ; on reprend par l'eau, on agite, on laisse déposer et on siphonne à nouveau plusieurs fois de suite jusqu'à ce que la levure soit en grande partie éliminée; on transvase alors le liquide dans un long récipient cylindrique pour obtenir un meilleur dépôt. On ajoute un peu d'acide sulfureux pour mettre l'amidon en liberté, on siphonne,



Fig. 281. — Appareil de Heyduck.

on lave encore plusieurs fois et on laisse déposer l'amidon sur une plaque filtrante. L'amidon est séché et pesé.

Généralement on emploie de la fécule de pomme de terre pour la mélanger à la levure ; cette fécule, d'après les conditions commerciales, ne doit pas contenir plus de 20 o/o d'eau. Comme, dans le dosage précédent, on a pesé de l'amidon absolument sec, il faut le ramener à l'amidon commercial à 20 o/o d'eau.

Détermination du pouvoir ferment et du pouvoir impulsif de la levure. — Sous le nom de pouvoir ferment, on désigne la somme des forces décomposant le sucre, forces que la levure exerce pendant un temps déterminé. Sous le nom de pouvoir impulsif de la levure, on entend la

vivacité avec laquelle commence la fermentation aussitôt après le contact de la levure avec la solution sucrée ; on le mesure par le dégagement d'acide carbonique.

Le pouvoir ferment est déterminé en délayant soigneusement 5 gr. de levure avec 400 cm³ de solution de sucre à 10 o/o. On introduit dans un flacon à fermentation, on bouche avec une fermeture de fermentation et on pèse le flacon.

On le place alors dans un bain-marie ou dans un thermostat rigoureusement réglé à 30° C. Après 24 heures exactement, on pèse de nouveau



Fig. 282. — Appareil de Kusserow.

et la perte de poids en grammes d'acide carbonique représente le pouvoir ferment.

La solution de sucre doit être préparée avec de l'eau distillée, car les petites quantités de sels qui se trouvent dans l'eau de puits influencent le résultat.

D'après Heyduck, une levure pressée exempte d'amidon dégage 8 à 12 gr. d'acide carbonique si on se sert d'eau de puits et seulement 6 à 8 gr. si on emploie de l'eau distillée. Cette détermination s'effectue aussi bien avec la levure des brasseries qu'avec la levure pressée, mais il faut alors employer 50 gr. de levure et 400 gr. de solution de sucre à 10 o/o.

Le pouvoir impulsif peut se déterminer par deux méthodes ; la méthode volumétrique de Heyduck et Kusserow et la méthode pondérale de Meissl.

Dans la méthode volumétrique, la détermination du pouvoir impulsif de la levure est effectuée en mesurant la quantité d'acide carbonique dégagé pendant un court espace de temps. Pour l'exécuter, on peut se servir de l'appareil de Heyduck ou de celui de Kusserow.

En ce qui concerne le premier appareil (fig. 281), on introduit dans le flacon à fermentation 400 cm³ de solution de sucre à 10 o/o et 10 gr. de levure, on agite fortement et on le place au bain-marie à 30° C. en laissant la pince ouverte. L'appareil de mesure consiste en un tube gradué, divisé en centimètres cubes, et relié au réservoir d'eau par un tube de caoutchouc. Au début de l'essai le réservoir est placé assez haut pour que le niveau de l'eau dans le tube soit au zéro, puis on note le temps.

L'acide carbonique qui se dégage chasse l'eau du tube gradué, et pour n'avoir pas de pression dans le flacon à fermentation on est obligé de maintenir constamment le niveau de l'eau dans le réservoir au niveau de celle du tube. Après la première demi heure, on note le nombre de centimètres cubes ; on fait de même après la deuxième demi-heure (le résultat de ces deux demi-heures est désigné sous le nom de fermentation) ; le nombre de centimètres cubes dégagés pendant la troisième demi-heure est appelé pouvoir impulsif, enfin l'observation pendant la quatrième demi-heure permet de voir si la levure travaille encore plus vigoureusement ou ralentit son action.

L'appareil Kusserow n'est qu'une modification du précédent (fig. 282). Il se compose d'un flacon à fermentation dont le col rodé peut recevoir un ballon de verre sphérique. Ce ballon porte un tube de verre, soudé à son col, allant presque jusqu'au fond du ballon. Ce dernier est rempli à peu près complètement avec de l'eau. Il porte en haut et sur le côté une tubulure munie d'un bouchon à deux trous. Dans l'un d'eux passe un tube très court muni d'un robinet et dans le second, un tube recourbé à angle droit qui descend presque jusqu'au fond de la boule ; sous la branche extérieure de ce tube se trouve une éprouvette graduée en centimètres cubes.

Elle reçoit un volume d'eau égal à celui de l'acide carbonique dégagé. Ainsi on peut, dans les quatre premières demi-heures, constater, en centimètres cubes, la quantité d'acide carbonique dégagé en lisant l'accroissement de l'eau refoulée dans l'éprouvette.

Dans la méthode de Meissl, on pèse une petite quantité de levure (1 gr.) et on la mélange à une quantité connue de solution de sucre, à laquelle on a ajouté des sels nutritifs [1] dans une petite fiole à fermentation avec sa fermeture. On pèse le tout. On place l'appareil pendant 6 heures dans un thermostat à 30° C., et après aspiration de l'acide carbonique qui se trouve encore dans la fiole, on pèse à nouveau. La perte d'acide carbonique calculée en grammes, pour 100 gr. de levure, est d'après Meissl, le nombre qui mesure le pouvoir impulsif.

[1] Le mélange sucré à employer se compose de 400 gr. de sucre raffiné, 25 gr. de phosphate mono ammonique et 25 gr. de phosphate mono-potassique. On dissout 4 gr. de ce mélange dans 50 cm³ d'eau de puits.

La recherche, dans la levure, des agents de conservation, tels que l'acide borique, l'acide salicylique, etc., s'effectue sur les cendres et l'extrait alcoolique ou éthéré.

Sous-Produits

I. Vinasses.— *Dosage de l'alcool.*— Suivant la quantité contenue, on distille 200, 300 ou 400 cm³ de vinasse après neutralisation jusqu'à ce qu'on ait obtenu 100 cm³. On détermine à 15° C. le poids spécifique du distillat obtenu et, d'après les tables de Karl Windish (voir à la fin de ce chapitre), on détermine le degré volumétrique de l'alcool. Suivant que l'on a pris 200, 300 ou 400 cm³ de vinasses filtrées, il faut diviser la teneur trouvée par 2, 3 ou 4. On détermine l'acidité des vinasses comme celle des moûts en neutralisant 20 cm³ de filtrat avec de la soude normale jusqu'à ce que le papier de tournesol neutre n'indique plus de réaction acide. En général, le degré d'acidité des vinasses est de 0,5 à 0,7. S'il est plus élevé, il est bon de doser spécialement les acides volatils. Si la teneur en acide volatil est supérieure à 0°1 ou 0°2, on peut conclure à une acidification exceptionnelle des vinasses, due probablement à un refroidissement trop grand ou à la malpropreté des réservoirs à vinasse, des conduites, etc.

Les vinasses constituent une excellente nourriture pour les bestiaux, à la condition d'être absorbées chaudes ; après refroidissement, il se produit, sous l'action de champignons, des décompositions avec formation d'acides divers pouvant déterminer différentes maladies chez les bestiaux. Un excès d'alcool pourrait également déterminer certains troubles.

Lorsqu'on nourrit des vaches avec des vinasses qui contiennent de l'alcool ou qui sont acidifiées artificiellement, leur lait contracte un goût particulier. Au début de la campagne de distillerie, par suite de formation d'acide acétique dans les vinasses, il faut fréquemment y rechercher le cuivre. Les vinasses sont incinérées, et après évaporation à sec des cendres traitées par l'acide chlorhydrique, puis reprises par un peu de cet acide, on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré. Cela peut être également une cause de maladies pour les bestiaux.

La substance sèche des vinasses est dosée par évaporation au bain-marie, puis dessiccation à 105° C.

Pour déterminer leur valeur nutritive, on essaie, en suivant la méthode connue, la substance séchée à l'air et finement broyée ; les corps dosés sont : l'eau, les cendres, les matières albuminoïdes, les graisses et fibres et comme résidu les matières extractives non azotées.

Les eaux produites dans le déflegmateur et le condenseur, lors de la vaporisation et de la recondensation des vapeurs alcooliques provenant du moût de la colonne, ont toujours une réaction acide et avant de déterminer leur teneur en alcool il faut les neutraliser. Le dosage s'effectue comme pour les vinasses.

II. Huiles de Fusel. — D'après le paragraphe 30 de la loi impériale allemande du 24 juin 1887 concernant l'imposition de l'eau-de-vie, l'huile de Fusel ne peut être vendue librement sans imposition à moins de contenir au minimum 75 o/o d'huile de Fusel véritable. Pour déterminer la teneur réelle en huiles de Fusel, on emploie, d'après les prescriptions officielles, un tube mesureur repéré à 30 cm³ et divisé en dixièmes de centimètres cubes de 30 à 40 cm³. Dans ce tube, on met 30 cm³ de solution de chlorure de calcium de densité 1,225 et 10 cm³ de l'huile à essayer puis on agite vigoureusement pendant une minute.

Au bout d'un certain temps, on détermine la zone de séparation des 2 liquides. La couche supérieure doit être au moins de 7 cm³ 5, soit 75 o/o d'huile de Fusel dans le produit à essayer.

D'après l'auteur (Hanow), on détermine la teneur en alcool des huiles de Fusel de la façon suivante :

On agite fortemement 50 cm³ de produit avec 100 cm³ de la solution de chlorure de calcium (densité 1,225) dans un entonnoir à décantation. On sépare la couche de chlorure de calcium et on fait encore 2 lavages avec la solution de chlorure (50 cm³ chaque fois). Les solutions de chlorure de calcium sont réunies, on en distille 100 cm³ et on détermine, à 15° C, le poids spécifique du filtrat.

Pour séparer l'alcool amylique dans l'huile de Fusel, Mardwald [1] a indiqué une méthode spéciale.

Les différentes recherches sur la composition des huiles de Fusel et les méthodes analytiques qui s'y rapportent se trouvent dans le livre de R. Windish : *Ueber die zusammensetzung der Trinkbranntweine, Arbeiten aus dem kaiserlischen gesundheitsamt*. Bd. VIII.

[1] *Ber. d. Deutsch. Chem. Ges.* 34. 479. 1901.

ANNEXE

Table abrégée pour la détermination du degré alcoolique des mélanges d'alcool et d'eau (1).

Poids spécifique	Degré pondéral	Degré volumétrique	Poids spécifique	Degré pondéral	Degré volumétrique
1,000	0,00	0,00	0,952	33,42	40,06
0,999	0,53	0,67	0,951	33,99	40,70
0,998	1,06	1,34	0,950	34,56	41,33
0,997	1,61	2,02	0,949	35,11	41,95
0,996	2,17	2,72	0,948	35,66	42,57
0,995	2,73	3,42	0,947	36,21	43,17
0,994	3,31	4,14	0,946	36,75	43,77
0,993	3,90	4,88	0,945	37,28	44,35
0,992	4,51	5,63	0,944	37,80	44,93
0,991	5,13	6,40	0,943	38,33	45,50
0,990	5,76	7,18	0,942	38,84	46,07
0,989	6,41	7,99	0,941	39,35	46,63
0,988	7,08	8,81	0,940	39,86	47,18
0,987	7,77	9,66	0,939	40,37	47,72
0,986	8,48	10,52	0,038	40,87	48,26
0,985	9,20	11,41	0,937	41,36	48,80
0,984	9,94	12,32	0,936	41,85	49,33
0,983	10,71	13,25	0,035	42,34	49,85
0,982	11,48	14,20	0,934	42,83	50,37
0,981	12,28	15,16	0,933	43,31	50,88
0,980	13,08	16,14	0,932	43,79	51,39
0,979	13,90	17,14	0,931	44,27	51,89
0,978	14,73	18,14	0,930	44,75	52,39
0,977	15,56	19,14	0,929	45,22	52,89
0,976	16,40	20,15	0,928	45,69	53,39
0,975	17,23	21,16	0,927	46,16	53,88
0,974	18,07	22,16	0,926	46,63	54,36
0,973	18,89	23,14	0,925	47,09	54,84
0,972	19,71	24,14	0,924	47,55	55,32
0,971	20,52	25,08	0,923	48,01	55,80
0,970	21,32	26,03	0,922	48,47	56,27
0,969	22,10	26,96	0,921	48,93	56,74
0,968	22,87	27,87	0,920	49,39	57,21
0,967	23,63	28,76	0,919	49,84	57,67
0,966	24,37	29,64	0,918	50,25	58,13
0,965	25,09	30,49	0,917	50,75	58,59
0,964	25,81	31,32	0,916	51,20	59,05
0,963	26,51	32,14	0,915	51,65	59,50
0,962	27,19	32,93	0,914	52,09	59,95
0,961	27,86	33,71	0,913	52,54	60,40
0,960	28,52	34,47	0,912	52,99	60,84
0,959	29,17	35,22	0,911	53,43	61,29
0,958	29,81	35,93	0,910	53,88	61,73
0,957	30,43	36,67	0,909	54,32	62,17
0,956	31,05	37,37	0,908	54,76	62,61
0,955	31,66	38,06	0,907	55,20	63,04
0,954	32,25	38,74	0,906	55,65	63,47
0,953	32,84	39,40	0,905	56,09	63,91

(1) La table détaillée pour la détermination de la teneur en alcool d'après le poids spécifique et suivant les nombres adoptés par la commission normale impériale de vérification a été calculée par le Dr Karl Windish et est éditée chez Julius Springer, Berlin.

Table abrégée pour la détermination du degré alcoolique des mélanges d'alcool et d'eau *(Suite)*

Poids spécifique	Degré pondéral	Degré volumétrique	Poids spécifique	Degré pondéral	Degré volumétrique
0,904	56,52	64,34	0,848	80,21	85,64
0,903	56,96	64,76	0,847	80,62	85,97
0,902	57,40	65,19	0,846	81,02	86,30
0,901	57,84	65,61	0,845	81,43	86,63
0,900	58,27	66,09	0,844	81,83	86,95
0,899	58,71	66,45	0,843	82,23	87,28
0,898	59,15	66,87	0,842	82,63	87,60
0,897	59,58	67,29	0,841	83,03	87,92
0,896	60,02	67,70	0,840	83,43	88,23
0,895	60,45	68,12	0,839	83,83	88,55
0,894	60,88	68,53	0,838	84,22	88,86
0,893	61,31	68,94	0,837	84,62	89,18
0,892	61,75	69,34	0,836	85,01	89,48
0,891	62,18	69,75	0,835	85,41	89,79
0,890	62,61	70,16	0,834	85,80	90,09
0,889	63,04	70,56	0,833	86,19	90,40
0,888	63,47	70,96	0,832	86,58	90,70
0,887	63,90	71,36	0,831	86,97	90,99
0,886	64,33	71,76	0,830	87,35	91,29
0,885	64,75	72,15	0,829	87,74	91,58
0,884	65,18	72,55	0,828	88,12	91,87
0,883	65,61	72,94	0,827	88,50	92,15
0,882	66,04	73,33	0,826	88,88	92,44
0,881	66,46	73,72	0,825	89,26	92,72
0,880	66,89	74,11	0,824	89,64	93,00
0,879	67,31	74,49	0,823	90,02	93,28
0,878	67,74	74,88	0,822	90,39	93,55
0,877	68,16	75,26	0,821	90,76	93,82
0,876	68,58	75,64	0,820	91,13	94,09
0,875	69,01	76,02	0,819	91,50	94,35
0,874	69,43	76,40	0,818	91,87	94,61
0,873	69,85	76,78	0,817	92,23	94,87
0,872	70,27	77,15	0,816	92,59	95,13
0,871	70,70	77,53	0,815	92,96	95,38
0,870	71,12	77,90	0,814	93,31	95,63
0,869	71,54	78,27	0,813	93,67	95,88
0,868	71,95	78,64	0,812	94,03	96,13
0,867	72,37	79,00	0,811	94,38	96,37
0,866	72,79	79,37	0,810	94,73	96,61
0,865	73,21	79,73	0,809	95,08	96,83
0,864	73,63	80,09	0,808	95,43	97,08
0,863	74,04	80,45	0,807	95,77	97,31
0,862	74,46	80,81	0,806	96,11	97,54
0,861	74,87	81,17	0,805	96,46	97,76
0,860	75,29	81,52	0,804	96,79	97,99
0,859	75,70	81,87	0,803	97,13	98,20
0,858	76,12	82,23	0,802	97,47	98,42
0,857	76,53	82,57	0,801	97,80	98,63
0,856	76,94	82,92	0,800	98,13	98,84
0,855	77,35	83,27	0,799	98,43	99,03
0,854	77,76	83,61	0,798	98,76	99,24
0,853	78,17	83,96	0,797	99,11	99,46
0,852	78,58	84,30	0,796	99,41	99,64
0,851	78,99	84,64	0,795	99,73	99,84
0,850	79,40	84,97	0,794	100,00	100,00
0,849	79,81	85,31			

CHAPITRE XXIX

VINAIGRE, ACIDE ACÉTIQUE, ACÉTATES, ESPRIT DE BOIS

Par le professeur Dr F. Rothenbach, de Berlin
(Institut des Industries de fermentation)

VINAIGRE

Définitions et opérations régulières

Adoptées par les premier et deuxième congrès internationaux pour la répression des fraudes alimentaires. Genève 1908 et Paris 1909.

[*Définitions*.— Les vinaigres sont les produits de la fermentation acétique des liquides alcoolisés ou des produits de la distillation du bois après rectification.

Le vinaigre doit être vendu sous une dénomination indiquant le produit ayant servi à sa fabrication.

Le vinaigre de vin est le produit exclusif de la fermentation acétique du vin.

Le vinaigre d'alcool est le produit de la fermentation acétique des dilutions d'alcool. Sa teneur en acide acétique doit être au minimum de 6 o/o.

Les vinaigres de bière, de malt, de cidre doivent provenir exclusivement de la fermentation acétique des produits dont ils portent le nom.

Le vinaigre d'acide acétique est le vinaigre obtenu par dissolution d'acide acétique dans l'eau.

Ce vinaigre doit avoir une teneur acétique maximum de 8°. L'acide employé doit être rectifié et ne doit contenir aucune substance nocive.

Opérations régulières. — Coloration au moyen de caramel.

Emploi dans la fabrication du vinaigre d'alcool des substances minérales adjointes comme ferment.

Bisulfites et métasulfites alcalins (20 gr. par hectolitre au maximum).

Collage.

Opérations facultatives (doivent être indiquées à l'acheteur). — Mélange des vinaigres avec condition d'indiquer les éléments de ce

mélange et le pourcentage de l'un d'eux. Macération des plantes, graines, aromates et jus de fruits.

Coloration avec des produits inoffensifs].

Réglementations officielles françaises relatives au vinaigre

[Au point de vue fiscal les fabriques de vinaigres sont régies, en France, par la circulaire n° 161 de la direction générale des Contributions indirectes (ministère des Finances, 1er août 1875) et par un grand nombre d'autres décisions qu'il serait trop long d'énumérer ici.

Au point de vue de la répression des fraudes, la loi promulguée le *28 juillet 1908*[1] décrète :

« Art. 1. — Que la dénomination *de vinaigre* est réservée au produit obtenu par la fermentation acétique des boissons en dilution alcoolique et renfermant au moins 6 p. 100 d'acide acétique.

« Art. 2. — Il est interdit de détenir ou de transporter en vue de la vente, de mettre en vente ou de vendre sous la dénomination « *vinaigre de vin* », « vinaigre de cidre » ou « vinaigre de bière », un produit ne provenant pas exclusivement de la fermentation acétique du vin, du cidre ou de la bière. Le minimum d'acide acétique fixé à l'article 1er n'est pas applicable aux produits naturels visés au présent paragraphe.

« La désignation d'un vinaigre par simple adjonction d'un nom de localité ou de régions viticoles, ne peut s'appliquer qu'à des vinaigres de vins.

« Art. 3. — Les mélanges de vinaigres provenant de boissons alcooliques avec des vinaigres d'alcool peuvent être désignés sous une dénomination faisant apparaître l'un des éléments du mélange, mais à la condition qu'une mention complémentaire fasse connaître exactement la proportion dans laquelle l'élément dénommmé entre dans le mélange. Les dénominations et mentions ci-dessus prévues doivent être imprimées en caractères identiques.

« Art. 4. — Est interdit dans la fabrication des vinaigres, l'emploi de l'acide acétique, d'acide pyroligneux, d'acides minéraux et de vinasses.

« Est également interdite l'addition aux vinaigres de ces mêmes produits.

« Art. 5. — Ne constituent pas des manipulations frauduleuses :

« 1° L'addition aux vinaigres de substances destinées exclusivement à les aromatiser.

« 2° La coloration artificielle au moyen de caramel, de cochenille, d'orseille ou de toute autre matière colorante dont l'emploi aura été déclaré licite par arrêtés des ministères compétents.

« Toutefois en cas de coloration artificielle, afin d'éviter toute confu-

[1] *Journal officiel* du 7 août 1908.

sion dans l'esprit de l'acheteur sur la nature des vinaigres du fait de leur coloration, la dénomination employée doit être accompagné du qualificatif « coloré ». La dénomination et le terme « coloré » doivent être imprimés en caractères identiques ».

Suivent des décisions relatives aux emballages, aux étiquettes, etc.

La loi du 1er août 1905 relative aux méthodes d'analyse [1] à employer par les laboratoires officiels chargés de la répression des fraudes des produits alimentaires n'a rien spécifié pour l'essai des vinaigres ; il est bien évident que le dosage de l'alcool, de l'extrait sec, de l'acidité, la recherche des matières colorantes et des acides minéraux doit être pratiqué comme pour le vin (voir pages 584 et suivantes).

La direction générale des Contributions indirectes a publié diverses circulaires que nous croyons devoir reproduire ici car elles intéressent particulièrement les fabricants.

Par une circulaire n° 746 du 25 avril 1908, l'administration recommande à ses agents de s'assurer si les industriels qui sont à la fois fabricants de vinaigres et dénaturateurs d'alcool, ne substituent pas à des alcools en nature, présentés à la dénaturation pour la fabrication des vinaigres, des alcools déjà dénaturés au méthylène [2] ayant ou non fait l'objet d'une revinification préalable.

Les échantillons prélevés seront envoyés au laboratoire qui recherchera l'alcool méthylique par le procédé Trillat modifié par Wolff que nous avons décrit au chapitre « eaux-de-vie » (p. 806).

La circulaire n° 771 du 27 décembre 1908 relative aux vinaigres et à la dénaturation des dilutions alcooliques destinées à les préparer stipule que les alcools présentés à la dénaturation devraient marquer, au minimum 86° alcoométriques à la température de 15° C. et ne pas contenir plus de 300 milligrammes d'acide acétique par litre d'alcool pur à 100°.

Pour déterminer rapidement le degré alcoométrique, l'emploi de l'alcoomètre est tout indiqué ; le dosage de l'acidité s'effectue avec la carafe acétimétrique Dujardin dont on trouvera page 827 le mode d'emploi tel qu'il est indiqué dans la circulaire de la régie.

Dans ce dernier cas les employés, contradictoirement avec le fabricant, prélèvent, avec les précautions d'usage, des échantillons de l'alcool qui sont envoyés au laboratoire de l'administration ; ce dernier effectue un essai plus minutieux en utilisant le procédé officiel et déterminera en

[1] Voir chapitre « vin » et *Officiel* du 27 janvier 1907.

[2] Aux termes de la circulaire 371 du 24 octobre 1889, les alcools destinés à des usages industriels sont dénaturés en ajoutant à 100 litres d'alcool à 90°, 10 litres de méthylène titre régie et 0.500 gr. de benzine. L'alcool bon goût destiné à la préparation des vinaigres par acétification doit marquer au minimum 86° à 15° de température et ne pas contenir plus de 300 millig. d'acide acétique par litre d'alcool pur. La dénaturation est opérée pour la bière et les vins, par l'addition de 10 à 12 o/o de vinaigre à 7° acétimétriques. Pour le cidre, par l'addition de 8 o/o de vinaigre à 7°. Vinaigre d'alcool = addition pour 100 litres d'alcool pur de 100 litres de vinaigre, titrant au moins 7°. Versement immédiat de ce mélange sur une quantité d'eau calculée de telle sorte que la solution totale n'ait pas une richesse alcoolique supérieure à 14 o/o.

même temps que la richesse acétique exacte, la présence de l'alcool méthylique et la force alcoolique du liquide suspecté.

Enfin une lettre n° 3523 du 30 avril 1909 rappelle que dans les vinaigreries mixtes, les boissons autres que les spiritueux doivent être prises en charge à la fois pour leur volume et pour la quantité d'alcool pur qu'elle renferment, cette dernière étant déterminée en *déclarant les fractions de degré*).

Généralités [1]

On comprend sous le nom de vinaigre le produit obtenu par la fermentation acétique de liquides alcooliques. Suivant les matières premières qui ont produit le vinaigre, on distingue : le vinaigre d'alcool, le vinaigre de vin, le vinaigre de bière, le vinaigre de malt et le vinaigre de fruits.

Le vinaigre d'alcool ou vinaigre d'eau-de-vie constitue le produit obtenu par la fermentation acétique de moûts alcooliques, le vinaigre d'alcool est obtenu à différentes teneurs en acide acétique. Par dilution avec de l'eau, il fournit du vinaigre.

On désigne incorrectement sous le nom de vinaigre de vin un produit obtenu par fermentation de moûts contenant au minimum 20 o/o de vin. Le vinaigre pur de vin est celui dont l'acide acétique provient exclusivement du vin.

Le vinaigre d'alcool, additionné de substances végétales aromatiques, est désigné aussi dans le commerce sous le nom de vinaigre à l'estragon, vinaigre à la framboise et vinaigre aux aromates. En général, le vinaigre ne doit pas contenir moins de 3,5 o/o d'acide acétique et en aucun cas moins de 3 o/o. La teneur en sera indiquée, dans l'analyse, par le nombre de grammes d'acide acétique contenus dans 100 cm^3 du produit à 15° C.

Le vinaigre doit être clair; il ne doit contenir ni anguillules en trop grande quantité, ni de groupements de bactéries visibles à l'œil nu.

Fabrication du vinaigre. — Les liquides alcooliques tels que le vin, la bière, les moûts alcooliques contenant des substances nutritives sont transformés en vinaigre, par les bactéries acétigènes, lorsque leur teneur en alcool ne dépasse pas 10 à 11 o/o en volume.

Sous l'influence de ces champignons, l'alcool du moût est transformé

[1] **Bibliographie** :
PASTEUR. — *Etudes sur le vinaigre, sa fabrication, ses maladies, moyens de les prévenir 1868, ouvrage devenu rarissime en France.*
CLAUDON. — *Fabrication du vinaigre fondée sur les études de Pasteur, 1875.*
MANUELS RORET. — *Manuel du vinaigrier et du moutardier.*
ASTRUC. — *Le vinaigre.*
FRANCHE. — *Le vinaigre, sa fabrication etc.*

en acide acétique par fixation de 2 atomes d'oxygène et élimination d'une molécule d'eau.

Mais en réalité, à côté de cette simple oxydation, il se produit encore d'autres réactions chimiques. C'est ainsi qu'il se forme non seulement de l'acide acétique mais encore de l'aldéhyde et des éthers. Par suite de ces actions secondaires et des pertes par évaporation dues à la haute température que développe la fermentation acétique (procédé de fabrication rapide ou procédé allemand), on comprend le mauvais rendement du procédé rapide. Les pertes varient en général de 10 à 25 o/o, mais elles sont parfois plus élevées encore.

On distingue deux méthodes principales de fabrication du vinaigre : le procédé d'Orléans et le procédé rapide ou procédé allemand.

Dans le premier, les moûts sont contenus dans des cuves ou des tonneaux qu'on laisse en repos. Le ferment acétique se développe à la surface du liquide en formant une pellicule. Ce procédé est utilisé de préférence pour la fabrication du vinaigre de vin et du vinaigre de bière. Les cuves ou tonneaux sont remplis, aux 2/3, de liquide à acétifier et on ajoute à ce dernier du vinaigre provenant d'un tonneau en bonne fermentation ; on abandonne le tout au repos dans un endroit chaud autant que possible.

Lorsque l'acidification est terminée, on peut soutirer une partie du vinaigre par un robinet placé à la partie inférieure du tonneau ou au moyen d'un siphon, et introduire une nouvelle quantité de moût à l'aide d'un entonnoir descendant jusqu'au fond du tonneau (ancien procédé français). On peut encore vider complètement le récipient et le remplir à nouveau avec du moût frais additionné de vinaigre (nouveau procédé français de Pasteur).

Dans le procédé rapide, le moût est en mouvement continuel ; les ferments acétiques ne peuvent aïnsi se réunir pour former une pellicule. Dans les tonneaux en usage, fournissant avec du moût alcoolique pur, un vinaigre fort contenant 12 à 14 o/o d'acide, on ne peut apercevoir à l'œil nu aucun groupement ou débris de pellicules de bactéries dans les conditions normales. Les appareils se composent de cuves coniques en bois ayant une hauteur de 2 mètres à 2 m. 50 et un diamètre de 0 m. 95 à la partie inférieure et 1 m. 10 à la partie supérieure. Ces cuves sont remplies de copeaux de hêtre, et on répartit le liquide à acétifier au moyen d'un tamis en bois ou d'une roue de Segner.

Théoriquement 100 gr. d'alcool fournissent 130 gr. 4 d'acide et 39 gr. 1 d'eau. Un kilogramme d'alcool donne donc 1 kg. 304 d'acide et 0 kg. 391 d'eau.

Pratiquement le rendement est de beaucoup inférieur et Bronner[1] a calculé la table suivante qui sert à déduire le rendement en acide acétique d'un liquide alcoolique de richesse déterminée.

[1] Bronner, *Lehrbuch der Essigfabrikation-Braunschweig*, Vieweg 1876.

Vinaigre d'alcool

Alcool 0/0 en volumes dans le mélange	Composition du mélange en kilog.		Ce mélange donne :		Vinaigre obtenu	Hydrate d'acide acétique 0/0 dans le vinaigre
	alcool	eau	hydrate d'acide acétique	eau		
1	0,8	99,2	1,0	99,5	100,5	1,0
2	1,6	98,4	2,1	99,0	101,1	2,1
3	2,4	97,4	3,1	98,5	101,6	3,1
4	3,2	96,8	4,2	98,0	102,2	4,1
5	4,0	96,0	5,2	97,6	102,8	5,1
6	4,8	95,2	6,3	97,1	103,4	6,0
7	5,6	94,4	7,3	96,6	103,9	7,0
8	6,4	93,6	8,3	96,1	104,4	8,0
9	7,2	92,8	9,4	95,6	105,0	8,9
10	8,1	91,9	10,4	95,0	105,4	9,9
11	8,9	91,1	11,6	94,6	106,2	10,9
12	9,7	90,3	12,6	94,1	106,7	11,8

Matières premières

Alcool. — La matière première la plus importante pour la fabrication du vinaigre est l'alcool. Il est employé principalement dans le procédé rapide. Mais dans la fabrication des vinaigres de vin, de malt, etc , on ajoute également de l'alcool dénaturé aux divers liquides à acétifier afin d'augmenter leur richesse alcoolique.

Pour l'essai de l'alcool au point de vue de sa teneur même en alcool et autres substances, telles que l'alcool amylique et l'aldéhyde, voir le chapitre « alcool » page 771 et suivantes.

La dénaturation de l'alcool. — La fabrication du vinaigre *en Allemagne* est soumise au contrôle de la Direction des contributions, la quantité d'alcool dénaturé employée devant être déterminée par l'autorité compétente. En effet, les fabricants de vinaigre en Allemagne, à cause de la situation économique défavorable de leur industrie, reçoivent une prime de l'Etat sur l'alcool employé dans la fabrication.

Comme cet alcool ne doit être utilisé que pour la fabrication du vinaigre, on dénature de temps en temps une certaine quantité d'alcool dans les fabriques de vinaigre.

La dénaturation a pour but de rendre l'alcool impropre à la boisson en l'additionnant de diverses substances.

L'alcool employé à la fabrication du vinaigre est dénaturé soit avec du vinaigre lui-même, soit avec des bases pyridiques; mais dans ce dernier cas, le vinaigre ne sera utilisé par la suite que pour la fabrication du blanc de plomb ou des acétates. On effectue la dénaturation au moyen des bases pyridiques en ajoutant 0,025 litre de ces dernières par hectolitre d'alcool.

L'alcool qui doit servir à la fabrication du vinaigre pour l'alimentation est additionné de vinaigre dans les proportions suivantes :

A 100 litres d'alcool on peut ajouter les proportions suivantes :

	200 litres de vinaigre à		3 o/o d'acide acétique		
ou	150	»	4 o/o	»	
»	100	»	6 o/o	»	et 100 litres d'eau.
»	75	»	8 o/o	»	»
»	60	»	10 o/o	»	»
»	50	»	12 o/o	»	»
»	30	»	6 o/o	»	et 70 litres d'eau et 100 litres de bière.

Sur demande, on tiendra compte dans l'eau d'addition de la quantité de vinaigre ajoutée en plus de la proportion ci-dessus et de la quantité d'eau contenue dans l'eau-de-vie remplacée par une quantité égale de bière, d'eau de levure ou de vin naturel, etc.

A l'aide des données précédentes il est facile de calculer la quantité légale minima de dénaturant.

[En France les spiritueux présentés à la dénaturation pour en faire des vinaigres devront marquer au minimum 86 degrés alcoométriques à la température de 15° et ne pas contenir plus de 300 milligrammes d'acide acétique par litre d'alcol pur.

Etant donné le peu d'intérêt que présenterait pour un industriel, la réduction de 2 ou 3 degrés, d'un alcool à très haut titre, par l'addition de dilutions acéto-alcooliques, l'Administration a décidé que les spiritueux pesant 93° et au-dessus ne seront pas examinés.

Pour le dosage de l'acide acétique des esprits, marquant de 86 à 92 degrés, elle a fait fabriquer une carafe spéciale, jaugée et graduée, accompagnée d'une pipette et d'un flacon de solution alcaline 1/6 N.

Les agents procéderont à l'examen de ces alcools en opérant de la manière suivante :

1° Déterminer le degré de l'alcool, en ayant soin de le ramener préalablement à la température de 15° ;

2° Remplir la carafe (fig. 283), graduée en degrés alcoométriques de 86 à 92°, avec l'alcool à essayer ramené à la température de 15°, et ce jusqu'à la division correspondant au degré alcoolique trouvé. Affleurer exactement le trait en se servant de la pipette ;

3° Ajouter de l'eau avec la pipette bien vidée et rincée, jusqu'à la division 86. Boucher la carafe et agiter ;

4° Laisser refroidir à 15° et ajouter 2 gouttes de solution de phénolphtaléine (faire usage de la phtaléine employée pour les vinaigres ordinaires). Bien affleurer avec de l'eau, s'il y a lieu, au trait 86 ;

5° Verser la solution alcaline 1/6 normale jusqu'à la division 300 ; boucher et agiter.

Si le liquide se colore en rouge, l'alcool essayé ne contient pas plus de 300 milligrammes d'acide acétique. Si au contraire, le mélange reste

incolore, l'alcool renferme une quantité d'acide acétique supérieure à la limite fixée].

Moûts à acétifier. — Les moûts destinés à la fabrication du vinaigre s'obtiennent par dilution de l'alcool dénaturé avec de l'eau et addition ou non de vinaigre. Spécialement pour les vinaigres de vin, de bière ou de fruits on ajoute à la matière première, soit du vinaigre seul, soit un mélange de vinaigre et d'eau, ou de vinaigre et d'alcool dénaturé.

Le dosage de l'alcool dans les moûts ou dans l'alcool dénaturé s'effectue en neutralisant la solution avec de la lessive de potasse ou de soude et en distillant l'alcool.

Le dosage de l'acide acétique s'opère suivant les méthodes décrites plus loin en additionnant le vinaigre de lessive normale ou binormale de potasse.

Vin, bière et autres extraits de fruits fermentés. — Le vin et la bière employés dans la fabrication du vinaigre présentent souvent de légers défauts tels qu'acidité, troubles, mauvais goût, etc., ils sont presque toujours dans ce cas additionnés de substances antiseptiques arrêtant les fermentations avant qu'on ait pu reconnaître qu'ils n'étaient plus propres à la consommation directe. Ces matières premières doivent donc être étudiées au point de vue de la recherche des produits antiseptiques ajoutés et dont les principaux sont : les acides fluorhydrique et hydrofluosilicique et leurs sels, l'acide formique et l'aldéhyde formique, les sulfites et l'acide salicylique ; nous citerons encore les acides borique, benzoïque et oxalique ; ce dernier est ajouté en général au vin pour augmenter sa teneur en acide [1].

Fig. 283. — Carafe acétimétrique Dujardin.

[En ce qui concerne le dosage de l'alcool, les indications de l'alcoomètre étant faussées lorsqu'on le plonge dans un liquide contenant en dissolution, outre l'alcool, des matières extractives, qui en modifient la densité, il faut dans ce cas effectuer le dosage par la distillation avec un alambic ou un ébulliomètre.

Il est nécessaire que le fabricant de vinaigre puisse déterminer avec le plus grand soin le degré-alcool exact du liquide avec lequel il doit fabriquer le vinaigre, suivre l'acétification de ce liquide et de ne considérer l'opération comme terminée qu'après que l'oxydation de l'alcool est absolument complète. Pour obtenir ce résultat, on fait usage en Allemagne d'instruments assez approximatifs dénommés vaporimètres. SALLERON a appliqué son ébulliomètre à ces essais et avec cet instru-

[1] Voir Looss, *Ber. d. landw. Versuchsstation Augustenberg*, 1902.

ment on peut très rapidement, en quelques minutes, doser quelques dixièmes d'alcool restant dans un vinaigre en cours d'acétification. A cet effet, la règle qui accompagne habituellement l'ébulliomètre est munie d'une graduation spéciale, sur laquelle il est tenu compte de l'action de l'acide acétique sur la température d'ébullition des liquides. A part ce détail, le mode d'emploi de l'appareil que nous avons décrit page 596 reste absolument le même.

Les alambics (voir page 590) peuvent également servir pour doser l'alcool dans les liquides qu'on se propose de soumettre à l'acétification, il faut avoir le soin de saturer préalablement l'acidité avec un alcali, afin d'éviter que l'acide acétique, dont la densité (1053) est considérablement plus élevée que celle de l'alcool (800), ne passe dans le distillat, ce qui aurait pour conséquence de fausser les indications de l'alcoomètre.

Dujardin a modifié le dispositif de son alambic, de manière à en rendre le démontage et la vidange plus faciles lorsqu'on a un grand nombre de dosages à effectuer; cela évite aussi toute perte de temps et rend la manipulation extrêmement rapide].

Malt. — Le malt qui est utilisé dans la fabrication du vinaigre doit être aromatique, mais il ne doit pas présenter une couleur trop foncée après sa torréfaction.

Au sujet de la détermination du rendement du malt, se reporter au chapitre « Bière ».

Eau. — L'eau qui est employée dans la fabrication du vinaigre doit remplir les conditions d'une bonne eau potable. Il faut éviter de trop fortes quantités d'acide phosphorique, d'acide azoteux, d'acide azotique et d'ammoniaque. Il en est de même d'un excès de chlorures, car ces derniers, surtout le chlorure de magnésium, ont une action nuisible sur les ferments acétiques. Il ne faut pas employer les eaux ayant une teneur élevée en fer lorsque les copeaux de bois ou les fûts sont neufs; ces derniers cèdent facilement leur tannin et le vinaigre serait coloré en noir par la présence de tannate de fer.

En général, les eaux dures, à cause de leur teneur en chaux et en acide sulfurique, conviennent mieux pour la fabrication du vinaigre que les eaux douces dépourvues de matières nutritives.

L'analyse de l'eau se fait suivant la méthode classique (voir le chapitre spécial sur l' « Eau »).

Produits

Recherche de l'origine

[On peut reconnaître, à l'aide du tableau suivant[1], l'origine des vinaigres en se basant sur leur acidité et leur teneur en extrait sec].

[1] Girard et Bonn. *Traité pratique d'analyse des denrées alimentaires.*

60 à 90 gr. d'acide acétique par litre	17 à 20 gr. d'extrait sec par litre	Le vinaigre neutralisé par la soude ne réduit pas la liqueur de Fehling.	Vin	Additionné de 2 volumes d'alcool, le vinaigre ne dépose ni matières gommeuses ni dextrine. Contient de la crème de tartre.
		Le vinaigre neutralisé par la soude réduit la liqueur de Fehling.	Glucose	Additionné de 2 volumes d'alcool le vinaigre dépose. Ne contient pas de crème de tartre.
	Extrait sec peu abondant. Moins de 15 gr. par litre.		Alcool	Ne contient pas de crème de tartre.
20 à 30 gr. d'acide acétique par litre	50 à 60 gr. d'extrait sec par litre. Dégage une odeur de malt.		Bière	Additionné de 2 volumes d'alcool précipite abondamment. Ne contient pas de crème de tartre.
30 à 40 gr. d'acide acétiqué par litre	14 à 16 gr. d'extrait sec par litre ; de couleur rougeâtre et de saveur astringente, exhalant une odeur	de poire.	Poiré	Ces deux vinaigres précipitent en jaune par le sous-acétate de plomb.
		de pomme.	Cidre	

Vinaigre d'alcool. — La teneur en acide des vinaigres d'alcool est comprise en général entre 6 et 12 o/o d'acide acétique ; elle peut aller jusqu'à 15 o/o.

Détermination de la teneur en acide acétique. — Cette détermination s'effectue par titrage.

On prélève avec une pipette 10 cm³ du vinaigre à analyser et on les dépose dans une capsule de porcelaine ; on ajoute quelques gouttes de phtaléine du phénol, et en agitant constamment, on fait couler peu à peu dans la capsule une solution normale de soude.

Un très petit excès de soude donne une coloration rouge. Le nombre de centimètres cubes de soude normale employés, multiplié par 0,6, donne le pourcentage cherché. Ce résultat exprime le nombre de grammes d'acide acétique contenus dans 100 cm³ de vinaigre.

C'est la méthode habituellement employée au cours de la fabrication et dans le commerce ; le chiffre trouvé, surtout pour les vinaigres d'alcools qui ne contiennent pas trop d'acide acétique, se rapproche très sensiblement de la teneur réelle. Si l'on veut un résultat absolument exact, il faut diviser le nombre trouvé par le poids spécifique du vinaigre, ou bien peser 10 gr. de vinaigre et titrer à la soude comme on l'a indiqué.

Pour éviter tout calcul, le laboratoire de recherches de l'Union allemande des fabricants de vinaigre à Berlin, a depuis quelque temps cons-

troit un appareil spécial dont la burette porte une graduation donnant directement le pourcentage en acide acétique. Cet appareil possède encore l'avantage de fonctionner automatiquement. (fig. 284). Au col du flacon contenant la solution normale de soude est fixée une pince qui supporte la burette, la pipette et un petit flacon laveur à lessive de soude. Le bouchon de caoutchouc à deux trous, qui ferme le flacon, est traversé par deux tubes de verre dont l'un descend jusqu'au fond du flacon et est recourbé deux fois à son extrémité supérieure; un tube de caoutchouc relie ce tube à la burette graduée. L'autre tube de verre porte une poire et ne descend pas dans le flacon plus bas que le bouchon.

Par pression de la poire, la lessive monte dans le grand tube et remplit



Fig. 284. — Burette acétimétrique allemande.

la burette. Quand la pression cesse, l'air rentre dans le flacon en passant par le laveur et l'excès de lessive retourne automatiquement dans le flacon au moyen d'un petit siphon dont la pointe arrive exactement au zéro de la graduation.

La solution de phtaléine du phénol employée comme indicateur est obtenue en dissolvant 4 gr. de phtaléine solide dans 100 cm³ d'alcool fort.

Pour les analyses administratives effectuées par les employés des contributions en vue de la dénaturation de l'alcool, on détermine la teneur en acide du vinaigre avec l'acétimètre normal représenté par la figure 285. On remplit l'acétimètre de vinaigre jusqu'au trait *b* (en prenant le ménisque inférieur) ; on ajoute alors 2 à 3 gouttes de phtaléine, puis on fait couler avec précaution une lessive de soude binormale en agitant cons-

tamment. La neutralisation est atteinte lorsqu'il se produit une coloration rouge. L'acétimètre donne directement la teneur centésimale en acide acétique.

Le trait β a pour but de permettre l'emploi de l'instrument pour les liquides contenant plus de 12 o/o d'acide acétique. On ne remplit l'appareil de vinaigre que jusqu'au trait β, on ajoute de l'eau jusqu'à *b* et après titrage on double le résultat.

L'emploi de cet appareil exige une certaine habileté, car on ajoute facilement trop de lessive et on titre ainsi en excès. Autrefois, on a beaucoup employé l'aréomètre, dans les fabriques de vinaigre pour la détermination de la teneur en acide. Comme les vinaigres contiennent fréquemment de l'alcool qui diminue le poids spécifique du vinaigre, et que d'un autre côté la teneur en extrait sec l'augmente, l'aréomètre ne donne que des

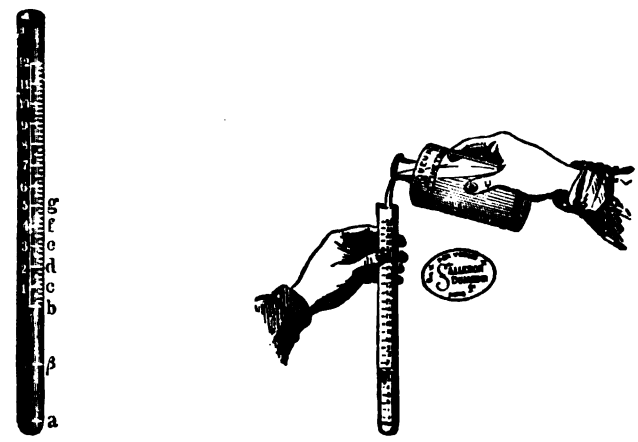


Fig. 285. — Tube acétimétrique allemand.

Fig. 286. — Tube acétimétrique Reveil et Salleron.

résultats utilisables sous certaines conditions, notamment pour des vinaigres contenant peu d'extrait et exempts d'alcool. Récemment cet instrument a été modifié par l'auteur de façon à ce que son zéro corresponde à la teneur normale, en extrait sec, d'un vinaigre d'alcool.

Sous cette forme, l'aréomètre peut être parfaitement utilisé pour le contrôle de la fabrication, et en déterminant également la teneur en acide par titrage, on peut déduire approximativement la quantité d'alcool contenue dans le vinaigre [1].

[En France, la valeur d'un vinaigre tant au point de vue fiscal que commercial, est d'autant plus grande qu'il renferme une plus grande quantité d'acide acétique pur; par suite, il est du plus grand intérêt, pour le fabricant et pour l'acheteur, de le doser avec précision.

[1] Voir pour renseignements complémentaires le livre de l'auteur, *Untersuchungsmethoden und Organismen des Gœrungsessigs und seiner Rohstoffe*. Berlin, *Verlagsbuchhandlung*, Paul Parey.

L'acétimètre Réveil et Salleron se compose des objets suivants :

1° Un tube de verre, fermé d'un bout (fig. 286), et portant à sa partie inférieure un premier trait au-dessous duquel est gravé le mot *vinaigre* afin d'indiquer la quantité de vinaigre qu'il faut employer. Au-dessus, sont gravées des divisions, 1, 2, 3, etc., qui font connaître la richesse du vinaigre, comme nous l'indiquerons tout à l'heure.

2° Une petite éponge, fixée à l'extrémité d'une baleine, pour essuyer les parois intérieures du tube, après chaque expérience.

3° Une pipette à un trait de 4 cc. pour mesurer la quantité de vinaigre nécessaire à chaque essai.

4° Un flacon de liqueur *acétimétrique titrée*, au moyen de laquelle on dose la richesse acide du vinaigre.

5° Un flacon de réactif de phtaléine concentrée.

Voici comment on fait usage de l'acétimètre Réveil et Salleron, modifié par Dujardin : on prélève avec la pipette 4 cm³ de vinaigre qu'on introduit dans l'acétimètre, préalablement bien séché à l'aide de l'éponge qui l'accompagne.

On verse alors, par-dessus le vinaigre, une goutte de *phtaléine* concentrée qui n'augmente pas sensiblement le niveau du vinaigre dans le tube.

On ajoute la liqueur acétimétrique dans le tube avec précaution en mélangeant après chaque addition, en bouchant le haut du tube avec le pouce et ce jusqu'à ce qu'une dernière goutte produise une teinte rosée persistante dans toute la masse du mélange. On lit alors sur le tube, tenu bien verticalement et, au-dessous du ménisque, la graduation correspondant au niveau du liquide. C'est la richesse acide du vinaigre, c'est-à-dire le poids d'acide acétique pur qu'il renferme. Ainsi, 8 degrés signifient *qu'un hectolitre de vinaigre contient 8 kilogrammes d'acide acétique pur*[1].

Par acide acétique pur, on comprend l'acide acétique cristallisable monohydraté ($C^4H^4O^4,H^2O$), dont la densité est 1,053 à la température de 17 degrés centigrades, c'est-à-dire le plus concentré que l'on puisse obtenir.

La Direction générale des contributions a besoin de mettre entre les mains de ses agents un acétimètre portant une graduation allant jusqu'à 25°, de manière à pouvoir exercer son contrôle non seulement dans les fabriques de vinaigres, mais aussi chez les fabricants de produits chimiques, d'acides concentrés, etc. ; dans ce cas, le liquide à essayer est préalablement dilué avec de l'eau dans des proportions connues, le résultat final est multiplié en conséquence. Les vinaigriers ne faisant usage que de la graduation de l'acétimètre de 0 à 14°, Dujardin a construit un instrument ne portant à volonté que ces degrés, ou même ceux qui sont strictement nécessaires aux industriels, de manière à pou-

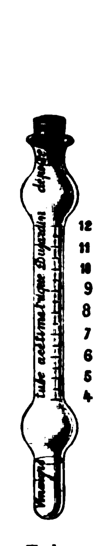
[1] Si l'on voulait connaître la richesse en volume de ce même vinaigre, il faudrait multiplier l'indication de l'acétimètre par 0,949. Ainsi le vinaigre contenant 8 gr. d'acide par hectolitre renfermerait $8 \times 0,949 = 7,59$, c'est-à-dire 7 litres 59 d'acide pur par hectolitre.

voir fractionner les degrés en larges dixièmes et à donner, par suite, une plus grande précision et plus de sensibilité au dosage (fig. 287).

Le mode opératoire de cet acétimètre reste absolument le même.

Dosage précis de l'acide acétique dans les laboratoires. — Le dosage de l'acide acétique s'effectue, le plus souvent, à l'aide de dispositifs de laboratoire qui permettent d'opérer rapidement et avec une précision que n'atteint pas le procédé par le tube acétimétrique. On peut employer dans ce cas la burette spéciale de Dujardin-Salleron (fig. 288).

Cette burette se compose d'un tube en cristal sur lequel est graduée la division en 1/10e de degré acétimétrique, terminé à sa partie infé-



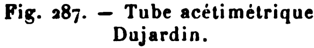


Fig. 287. — Tube acétimétrique Dujardin.

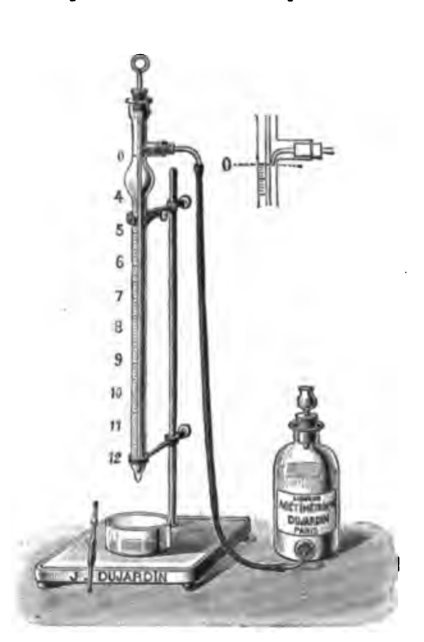


Fig. 288. — Acétimètre Dujardin avec burette automatique.

rieure par un bec dans lequel est rodée une tige en verre T dont la partie supérieure est munie d'un anneau et d'un pas de vis *en verre*. Cette tige est maintenue en haut par un bouchon B dans lequel la partie filetée est vissée de telle manière que le bec de la burette se trouve hermétiquement fermé par le cône rodé S lorsque la tige est vissée à fond, mais sans forcer inutilement. Pour se servir de cette burette, on la remplit de la liqueur acétimétrique à l'aide du petit entonnoir placé sur le côté ; on règle le niveau au zéro de la graduation et on fait ensuite écouler goutte à goutte la liqueur dans le verre contenant le vinaigre à essayer. On arrête l'écoulement du liquide, en tournant l'anneau en sens inverse de celui de l'ouverture.

Alcool. — L'alcool est dosé par distillation. Mais, pour la neutralisation du vinaigre, il ne faut pas employer comme indicateur la solution alcooli-

que de phtaléine du phénol. On se sert de papier de tournesol. Pour la distillation, on emploie 100 cm³ de vinaigre. Comme instrument servant à doser l'alcool, citons encore le vaporimètre ; les résultats obtenus avec cet appareil *ne peuvent avoir aucune prétention à l'exactitude absolue*.

Aldéhyde. — Pour rechercher l'aldéhyde, on neutralise 200 à 300 cm³ de vinaigre et on distille. Dans la première fraction de 20 à 30 cm³, l'aldéhyde est mise en évidence par la métaphénylènediamine ou la fuschine décolorée par l'acide sulfureux.

Poids spécifique. — On le détermine à l'aide du flacon à densité ou de la balance de WESTPHAL. Le poids spécifique des vinaigres d'alcool, exempts d'alcool, à teneur moyenne et forte en acide, varie en général de 1,01 à 1,024 à 15° C.

Vinaigre de vin. — Un vinaigre de vin, obtenu par addition de 20 o/o de vin, doit contenir 0,42 o/o d'extrait, dont 0,32 o/o proviennent du vin et 0,10 o/o du vinaigre qui a été ajouté au moût. D'après FRÉSÉNIUS [1], KAYSER [2] et MÖSLINGER [3], le dosage de la glycérine dans le vinaigre de vin est insuffisant pour reconnaître s'il a été falsifié ou non. L'auteur est également de cet avis. Rien que l'action des ferments acétiques, plus ou moins forte suivant les différentes espèces de ces cryptogames, montre qu'il est inadmissible de juger un vinaigre de vin d'après sa teneur éventuelle en glycérine [4].

KAYSER et MÖSLINGER rejettent également l'appréciation des vinaigres de vin d'après leur teneur en acide tartrique et en acide phosphorique. Les matières premières en contiennent d'ailleurs plus ou moins, et d'un autre côté, d'après les recherches de MÖSLINGER, l'acide tartrique est détruit en quantité notable pendant la fermentation acétique; en outre, par la neutralisation tolérée du vin au moyen du carbonate de chaux, l'acide tartrique peut être séparé complètement sous forme de tartrate de chaux ou ne plus exister qu'à l'état de traces dans le vinaigre (KAYSER). L'auteur se range en général à ces avis. Le manque d'acide tartrique, ou une faible quantité de cet acide, ne peuvent être l'objet de réclamations pour un vinaigre de vin ; mais cependant l'auteur est d'avis que, dans les cas douteux, le dosage des acides tartrique et phosphorique peut toujours être utile pour apprécier la qualité du vinaigre.

Les dosages de l'acide phosphorique, de l'acide tartrique, de l'azote et de la glycérine se font comme dans le cas du vin ; il en est de même pour la détermination des matières minérales (cendres).

Détermination de l'extrait. — La détermination de l'extrait est effectuée comme pour le vin ; lorsque le résidu, contenu dans la capsule de platine placée sur le bain-marie, a pris une consistance sirupeuse, on le reprend avec un peu d'eau (environ 50 cm³) et on fait passer dans le liquide un courant de vapeur d'eau en chauffant avec précaution, afin d'entraîner l'acide acétique retenu par les substances solides du vinaigre de vin.

[1] et [3] *Zeitschrift f. Untersuchnung d. Nahrungs u. Genussmittel*, 1905, n° 10.
[2] *Deutsche Nahrungsmittel-Rundschau*, 1905, n° 12.
[3] *Deutsche Essigindustrie*, 1905, n°s 39 et 36 ; 1907, n° 7.

Lorsque le distillat n'a plus de réaction acide (on peut négliger une coloration rouge très faible du papier de tournesol), on continue, comme pour le vin, à évaporer jusqu'à consistance sirupeuse et l'on termine la dessiccation en plaçant la capsule pendant deux heures et demie dans l'étuve à eau.

Un procédé moins exact, mais plus rapide, pour déterminer l'extrait, consiste à évaporer le vinaigre au bain-marie deux ou trois fois à sec, en reprenant le résidu par un peu d'eau distillée après chaque dessiccation, sauf évidemment la dernière. On passe à l'étuve comme ci-dessus et on laisse refroidir dans un dessiccateur.

Sucre. — Le sucre est dosé, comme dans les vins, à l'aide de la liqueur de de Fehling. Les vinaigres incolores peuvent également être passés au polarimètre.

Poids spécifique. — La détermination du poids spécifique est effectuée comme pour le vinaigre d'alcool. Le poids spécifique des vinaigres de vin, exempts d'alcool et à teneur moyenne en acide acétique, varie de 1,015 à 1,025 ; parfois il est beaucoup plus élevé, notamment dans les cas où l'extrait lui-même est plus considérable.

Acidité totale. — L'acidité totale calculée en acide acétique est déterminée par titrage comme pour le vinaigre d'alcool. Lorsque les vinaigres ont une coloration foncée, il faut se servir de papier de tournesol et non d'indicateur liquide.

Acides volatils et acides fixes. — Pour déterminer la proportion d'acides volatils et d'acides fixes dans le vinaigre de vin, on entraîne les premiers par un courant de vapeur d'eau. Dans ce but, on chauffe 50 cm³ de vinaigre à feu nu tout en faisant passer en même temps un courant de vapeur d'eau ; on réduit le volume à 25 cm³ environ. On règle alors l'arrivée de la vapeur de façon à ce que le volume du liquide contenu dans le ballon ne varie plus sensiblement. On continue de cette façon jusqu'à ce que le distillat ne présente plus de réaction acide. Pour cela il est nécessaire d'évaporer au moins 300 à 400 cm³. Karl Windish et Röttgen[1] indiquent que dans le cas des vins acides il faut distiller au moins 300 cm³ de liquide ; Rothenbach et Eberlein dans l'analyse des ferments acétiques broyés ont trouvé que la quantité de liquide à distiller était encore plus grande[2].

Dans le distillat la teneur en acides volatils est déterminé comme d'habitude par titrage, et l'on détermine de cette même façon les acides totaux contenus dans le vinaigre Comme les acides volatils sont constitués principalement par de l'acide acétique tandis que l'acidité totale comprend l'acide tartrique, il faut calculer l'acide acétique en acide tartrique pour avoir des résultats comparables[3]. La quantité d'acide tartrique corres-

[1] *Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs, u. Genussmittel*, 1905, n° 2.
[2] *Zeitschr. f. Essigindustrie*, 1905, n° 29.
[3] Karl Windish. *Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines*. Berlin, 1896.

pondant aux acides volatils de 100 cm^3 de vin s'obtient en multipliant ces derniers par 1,25.

L'acidité totale est calculée à l'état d'acide tartrique en multipliant par 0,75 le nombre de centimètres cubes de soude normale nécessaires pour saturer 10 cm^3 de vinaigre.

On a ainsi le pourcentage en acide tartrique dont il faut retrancher le nombre fourni par la conversion des acides volatils en acide tartrique. On ne doit pas, d'après Windish [1], opérer la détermination directe des acides fixes par évaporation du vinaigre dans une capsule de platine au bain-marie ; en effet pendant l'évaporation, une partie des acides libres, dont l'acide malique, se trouve décomposée.

Aldéhyde. — On recherche l'aldéhyde comme dans le vinaigre d'alcool.

Acétylméthylcarbinol. — Ce corps a été trouvé dans le vinaigre de vin par Pastureau [2]. L'essai est effectué comme suit : On neutralise 50 cm^3 de vinaigre avec du carbonate de soude, puis on distille jusqu'à siccité ; on ajoute un peu de soude, d'ammoniaque et 10 cm^3 de liqueur décinormale de nitrate d'argent. Après 24 heures, on complète à 100 cm^3, on filtre et dans le liquide filtré, on dose l'excès d'argent suivant la méthode usuelle. Le calcul s'effectue d'après la réaction suivante.

$$3\,CH^3 - CO - CHOH - CH^3 + 2\,AzO^3Ag =$$
$$3\,CH^3 - CO - CO - CH^3 + 3H^2O + Az + Ag.$$

Le méthylacétol est produit par l'action des bactéries sur les hydrates de carbone.

Vinaigre de bière et vinaigre de malt. — La teneur de ces vinaigres en maltose et dextrine est caractéristique ainsi que la quantité considérable d'acide phosphorique qu'ils renferment. L'analyse doit s'étendre aux constituants des matières premières (voir le chapitre « Bière »). En général, l'analyse est effectuée comme pour le vinaigre de vin. Le vinaigre de malt est dextrogyre [3].

Vinaigre de fruits. — Il s'agit principalement du vinaigre de cidre. Ce dernier se reconnaît à sa teneur en acide malique et on peut ainsi le déceler facilement dans les autres vinaigres. Les vinaigres de cidres, concentrés par évaporation, donnent un précipité blanc avec l'acétate de plomb, précipité dans lequel on peut rechercher l'acide malique après l'avoir décomposé par l'hydrogène sulfuré. Il suffit aussi de traiter par l'eau bouillante le précipité fourni par l'acétate de plomb ; après plusieurs heures de repos, il s'en sépare des cristaux de malate de plomb qui fondent sous l'eau si l'on élève la température.

[1] Karl Windisch. *Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines.* Berlin, 1896.
[2] *Pharm. Chim.* [6] 21. 593-595.
[3] *Pure Products*, New-York, 1905, n° 3.

Falsifications

Parmi les principales falsifications du vinaigre, falsifications qui du reste sont extrêmement rares, il faut citer : les acides minéraux (acide chlorhydrique, sulfurique, plus rarement azotique), les acides tartrique, citrique et oxalique, les substances âcres comme le piment, le poivre, le pyrèthre, la moutarde, les graines de paradis, le gingembre etc .., les métaux (plomb, cuivre, zinc) et enfin les antiseptiques tels que l'acide salicylique, l'acide benzoïque, l'acide formique, l'aldéhyde formique, l'acide fluorhydrique et ses combinaisons, les sulfites, l'acide borique etc.

Acides étrangers. — Acides minéraux libres. — A) *Analyse qualitative.* — Pour rechercher les acides minéraux libres dans le vinaigre, on emploie les méthodes suivantes :

La recherche des acides minéraux libres (de 0,1 à 0,05 o/o) se fait au moyen d'une solution de violet de méthyle (0 gr. 01 dans 100 cm³ d'eau). On traite environ 20 à 25 cm³ de vinaigre par 4 à 5 gouttes de cette solution. S'il se produit immédiatement une coloration allant du bleu verdâtre au vert, il y a présence d'acides minéraux (Witz).

Si on a constaté la présence d'acides minéraux, il faut alors distinguer quelle est la nature de l'acide.

α) On évapore environ 30 à 40 cm³ de vinaigre au bain-marie presque à siccité et on ajoute un petit fragment de sucre de canne qui, en présence de l'acide sulfurique, noircit aussitôt (Runge).

β) On soumet 40 à 50 cm³ de vinaigre à la distillation (de préférence dans un appareil à fractionner avec réfrigérant) ; on en distille environ la moitié. Dans le liquide distillé, on recherche l'acide chlorhydrique par le nitrate d'argent et l'acide azotique par la diphénylamine ou la brucine et l'acide sulfurique ; on peut encore employer la solution d'indigo ou avoir recours à la réaction du sulfate ferreux. Il serait dangereux de faire des essais directs au chlorure de baryum et au nitrate d'argent car les eaux, employées dans la fabrication du vinaigre, contiennent des sulfates et du chlorure de sodium.

E. Donath [1] parvient à mettre encore en évidence 0,1 o/o d'acide sulfurique libre dans le vinaigre au moyen du chromate de plomb qu'on chauffe avec le vinaigre (10 gr. pour 20 cm³ de vinaigre). Celui-ci donne alors, avec la solution d'iodure de potassium et du sulfure de carbone, la réaction de l'iode.

Suivant A. Vogel, l'empois d'amidon ioduré constitue un excellent réactif pour reconnaître une addition intentionnelle d'acide sulfurique. Pour préparer la solution d'amidon, on délaie 3 gr. de fécule de pomme de terre dans 250 cm³ d'eau froide, on fait bouillir quelques temps en remuant constamment, on ajoute 1 gr. d'iodure de potassium, 0 gr. 5 de carbonate de soude et on étend au demi-litre. Après quel-

[1] *Pharm. Ztg.*, 1879, S. 385.

ques jours, le liquide laiteux s'éclaircit et peut être séparé du dépôt. Par addition d'acide sulfurique dilué (ou d'autres acides minéraux), on n'obtient pas la coloration bleue de l'iodure d'amidon, mais elle apparaît si on ajoute également un peu de chlorate de potasse (il y a formation de $HClO^2$). Par cette méthode on peut déceler 0,2 o/o d'acide sulfurique.

Si un vinaigre doit être essayé au point de vue de sa teneur en acide sulfurique, on met dans un tube à essai un peu de chlorate, on ajoute du vinaigre et on chauffe. En présence de quantités très faibles d'acide sulfurique, la solution d'amidon ioduré que l'on ajoute se colore en bleu ou en violet.

B) *Analyse quantitative.* — Indépendamment de la séparation et du dosage des acides minéraux, indiquons encore les méthodes suivantes.

Pour déterminer quantitativement les acides minéraux mélangés au vinaigre, Witz a proposé la neutralisation d'une quantité connue de vinaigre après l'avoir coloré en vert par le violet de méthyle. Cette neutralisation s'opère avec de la potasse décinormale jusqu'à ce la coloration passe du vert au violet. Dans une quantité égale de vinaigre, on détermine l'acidité au tournesol. On déduit la quantité d'acide acétique en retranchant, de l'acidité totale trouvée, l'acidité des acides minéraux déterminée par le violet de méthyle.

Dans une autre méthode, O. Hehner [1] s'appuie sur ce fait que des vinaigres falsifiés par la présence d'acides minéraux libres donnent des cendres dont la réaction n'est pas alcaline. Il propose alors de sursaturer légèrement une quantité connue de vinaigre avec de la potasse décinormale, de faire les cendres et de déterminer dans celles-ci l'excès d'alcali au moyen d'acide décinormal. Si, par exemple, on a ajouté 20 cm³ de potasse décinormale et qu'après incinération on trouve par titrage que l'alcalinité ne correspond plus qu'à 5 cm³, c'est que les acides minéraux du vinaigre auront neutralisé 15 cm³ de liqueur potassique.

Acides organiques. — *Acide tartrique.* — L'acide tartrique libre se reconnaît en traitant 200 à 300 cm³ de vinaigre par un sel de potasse (acétate ou chlorure) et en évaporant jusqu'à consistance sirupeuse ce qui provoque la séparation de tartre ; cette séparation est accélérée par l'addition d'un mélange d'alcool et d'éther.

Acide citrique. — D'après Karl Windish [2], les méthodes de dosage de l'acide citrique nécessitent encore de nombreux perfectionnements. Qualitativement, on emploie la méthode de J. Schindler comme pour le vin [3]. Voici la description de ce procédé :

On prélève 50 cm³ de vinaigre qu'on rend faiblement alcalin par addition d'ammoniaque. On lui ajoute de l'alcool jusqu'à ce qu'il en contienne environ 12 à 15 o/o en volume et un peu de chlorure de baryum en solution. Le mélange, après agitation, est abandonné au repos pendant

[1] *Arch. d. Pharm.*, 7, 399.
[2] *Die Chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines*, Berlin, 1896.
[3] *Zeitschr. f. landw. Versuchswesen in Osterreich*, 1902. S. 1060.

4 à 6 heures et le citrate de baryum se dépose. Par décantation, on élimine en partie le liquide, et le reste, avec le précipité, est jeté sur un petit filtre. On laisse égoutter, on perce le filtre sans laver le précipité et on entraîne ce dernier avec 10 à 15 cm³ d'eau dans un becherglas; on porte à l'ébullition et on ajoute, goutte à goutte, de l'acide sulfurique dilué au 1/10 pour décomposer le sel de baryum ; on filtre et on additionne la solution de 1 à 2 cm³ d'acétate de plomb saturé, on porte à l'ébullition et on filtre de nouveau à chaud. En présence d'acide citrique, il se produit un trouble laiteux formé par du citrate de plomb. S'il y a en même temps de l'acide tartrique, le tartrate de plomb se sépare du liquide au bout d'un repos plus prolongé et présente un aspect analogue au sable.

Moslinger [1] recherche l'acide citrique de la façon suivante : on concentre, au bain-marie, 50 cm³ de vin jusqu'à l'état de sirop clair, puis le résidu est additionné d'alcool à 95°. On agite constamment et vivement et on ajoute l'alcool, d'abord goutte à goutte, puis en filet mince, jusqu'à ce qu'une nouvelle addition d'alcool ne produise aucun trouble. Il faut en général 70 à 80 cm³ d'alcool. On filtre et le filtrat est débarrassé de l'alcool par évaporation. Le résidu est repris par de l'eau distillée de façon à faire un volume de 10 cm³. On ajoute finalement à ce liquide 1 cm³ d'acide acétique cristallisable et, goutte à goutte, une solution saturée d'acétate de plomb. S'il existe de l'acide citrique, il se produit un trouble ou une précipitation. Le précipité possède la propriété de se dissoudre à chaud et de se reformer par refroidissement. S'il n'y a pas d'acide citrique, la solution reste claire. Il peut néanmoins se produire un trouble, mais, dans ce cas, il ne disparaît pas à chaud et ne diminue pas non plus dans ces mêmes conditions. Après filtration du liquide bouillant, le filtrat reste clair après refroidissement, si on n'est pas en présence d'acide citrique.

On ne doit pas rechercher l'acide citrique dans un liquide où il existe de l'acide tartrique libre, sinon il faudrait le transformer d'abord en tartre par addition de lessive de potasse.

D'après J. Schindler, la méthode de Möslinger pour la recherche de l'acide citrique ne peut pas être employée quand on est en présence de grandes quantités d'acide malique.

Enfin, pour le dosage de l'acide citrique, nous conseillerons au lecteur de se reporter au travail de A. Devarda [2].

Acide oxalique. — La recherche qualitative de l'acide oxalique s'effectue au moyen d'eau de plâtre.

Substances âcres. — Elles sont décelées en neutralisant de 50 à 100 cm³ de vinaigre par un carbonate alcalin. Cette solution possède déjà, dans la plupart des cas, le goût et l'odeur des substances âcres en question. On peut les reconnaître plus facilement encore en concentrant la solution

[1] *Zeitschr f. Untersuchung d. Nahrungs-u. Genussmittel*, p. 105.
[2] *Zeitschr. f. landw. Versuchswesen in Osterreich*, 1904, p. 6 à 18.

qu'on reprend ensuite par l'éther et qu'on filtre. Après évaporation du filtrat, on décèle facilement les substances végétales âcres dans le résidu.

Métaux. — Il faut placer en première ligne le fer, le cuivre, le plomb et l'étain. Le fer peut être recherché directement dans le vinaigre par addition d'une solution de tannin.

Les autres métaux sont déterminés dans les cendres suivant les méthodes usuelles : pour cela, on évapore, puis on incinère 200 à 500 cm^3 de vinaigre.

Agents antiseptiques. — Voir les chapitres « Vin » et « Bière ».

Matières colorantes. — La recherche des matières colorantes étrangères s'effectue comme pour le vin.

VINAIGRE DE BOIS ET ACIDE ACÉTIQUE

Fabrication

Dans la fabrication du vinaigre de bois et de l'acide acétique que l'on extrait du bois ou des déchets de bois nous trouvons comme matière première : le chêne, le hêtre, le frêne et le bouleau qui donnent le rendement le plus fort en acide pyroligneux ; les bois d'arbres à feuilles persistantes tels que le peuplier, le saule et le tremble sont d'une importance moindre.

Le bois soumis à la distillation sèche donne, à côté de produits gazeux, qui peuvent être employés comme gaz d'éclairage, et du charbon de bois, un distillat qui, après un repos prolongé, se sépare en deux couches ; l'une d'elles, la plus lourde, est formée de goudron de bois, et l'autre est constituée par du vinaigre dont le poids spécifique est faible. Si on soumet le vinaigre de bois à une nouvelle distillation, il laisse un résidu goudronneux dans la cornue et donne un produit distillé dont les principaux éléments sont : l'esprit de bois brut (alcool méthylique) qui est le plus léger et le vinaigre de bois brut fournissant la matière première pour la fabrication du vinaigre de bois et de l'acide acétique.

Le vinaigre de bois est neutralisé par de la chaux. L'acétate de calcium obtenu est chauffé à 250° environ pour détruire la plupart des produits phénoliques ; il constitue alors le point de départ de la fabrication d'autres acétates ou de l'acide acétique en opérant par distillation avec de l'acide chlorhydrique ou sulfurique. Il est préférable d'employer l'acide chlorhydrique car il se forme du chlorure de calcium facilement soluble qui reste liquide pendant la distillation de l'acide acétique. L'acide acétique le plus pur est obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur l'acétate de soude. Ce dernier est obtenu, soit par l'action de l'acétate de chaux purifié sur le sulfate de soude, soit par neutralisation du vinaigre de bois par le carbonate de soude et purification du produit.

Pour obtenir l'acide acétique concentré, l'acide cristallisable, on emploie

de l'acétate de soude anhydre fondu que l'on décompose par de l'acide sulfurique et qui donne de l'acide cristallisable ; on peut encore utiliser les acides concentrés provenant de l'acétate de chaux et les soumettre à la distillation fractionnée. L'acide acétique cristallisable, obtenu par l'un ou l'autre de ces procédés, est purifié par des rectifications successives sur le permanganate de potasse ou sur le bichromate de potasse.

Dans le procédé GLOCK, on obtient directement l'acide acétique par distillation du vinaigre de bois ou du vinaigre d'alcool avec du bisulfate de soude ou de potasse. Si on emploie le vinaigre de bois, on laisse reposer pendant quelque temps le mélange de vinaigre de bois et de bisulfate préalablement chauffés et on sépare par filtration les matières goudronneuses.

L'acide acétique concentré, obtenu au moyen de vinaigre de fermentation, contient, d'après GLOCK, l'éther de la fermentation acétique.

Matières premières

Vinaigre de bois brut et pyrolignite de chaux. — Pour déterminer la teneur en acide acétique du vinaigre de bois brut, on ne peut pas employer la méthode acidimétrique, telle que nous l'avons décrite, car les substances colorantes et empyreumatiques empêchent l'emploi des indicateurs.

Autrefois, d'après les indications de F. MOHR, on déterminait la teneur en acide acétique libre en pesant ou en mesurant une quantité déterminée de vinaigre de bois ; on le chauffait avec une quantité connue de carbonate de calcium ou de baryum, on filtrait le carbonate non dissous et on le pesait après dessiccation, ou bien, on en déterminait la teneur en carbonate de calcium ou carbonate de baryum au moyen d'acide sulfurique normal ; on pouvait alors en déduire la quantité d'acide acétique.

L'inexactitude de ce procédé a été démontrée par FRÉSÉNIUS et F. STROHMEYER [1].

Méthode FRÉSÉNIUS. — La méthode indiquée par R. FRÉSÉNIUS [2] semble la meilleure lorsqu'il s'agit de doser l'acide acétique dans l'acétate de calcium ou dans le vinaigre de bois. Le principe de cette méthode est basé sur le fait que, par distillation, l'acide phosphorique déplace complètement l'acide acétique des acétates, de sorte que ce dernier passe entièrement dans le distillat et qu'on peut le doser acidimétriquement.

FRÉSÉNIUS emploie un appareil spécial (fig. 289) dont voici la description et le mode d'emploi : dans la cornue *a*, on introduit environ 5 gr. de pyrolignite de chaux auquel on ajoute 50 cm³ d'acide phosphorique de densité 1,2 (exempt d'acide azotique) et 50 cm³ d'eau ; le ballon *b* est

[1] *Korresp. analyt. Chem.*, 2. 26.
[2] *Zeitschr f. analyt. Chem.*, 5. 315 ; 14. 172.

jaugé à 250 cm³ ou à 500 cm³ dans le cas d'acétates riches; le flacon *c* est

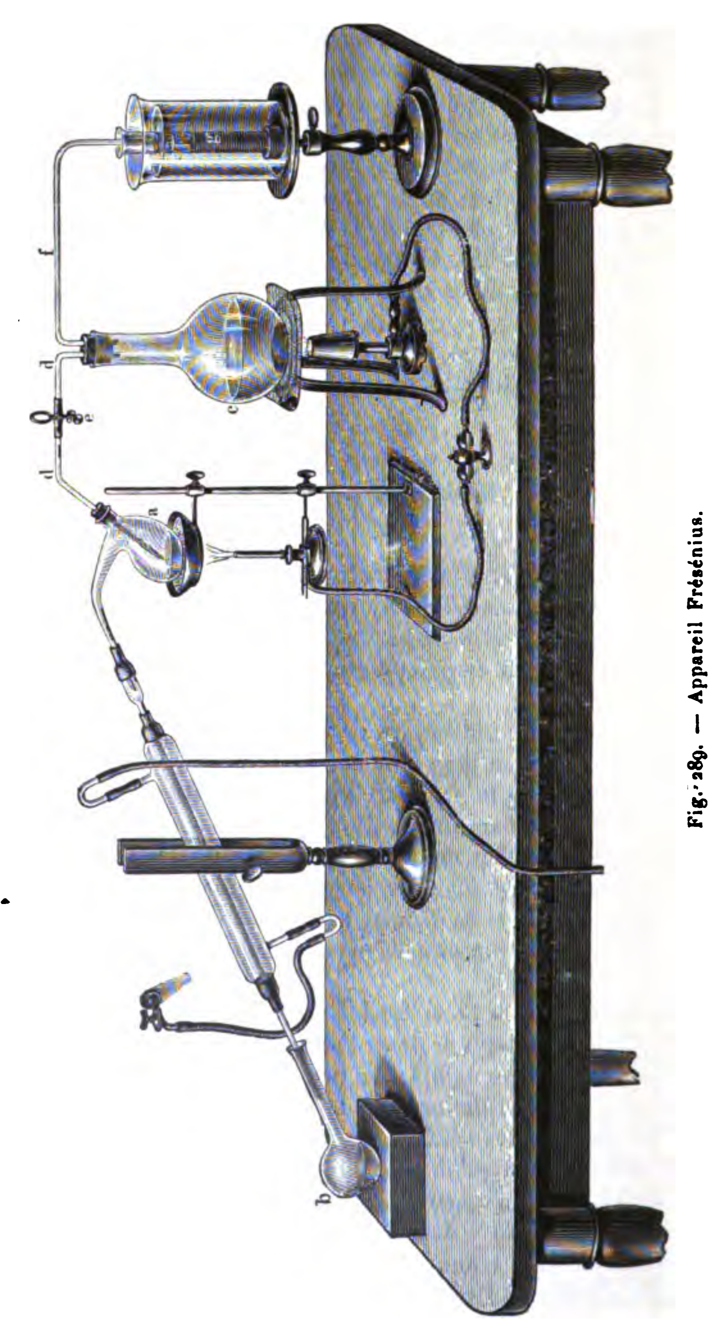


Fig. 289. — Appareil Frésénius.

densité à produire de la vapeur d'eau ; l'éprouvette *g*, remplie à moitié de mercure, sert de soupape de sûreté.

On commence la distillation sans envoyer de vapeur d'eau (en ayant soin de serrer la pince *e*) jusqu'à ce qu'on obtienne un résidu légèrement sirupeux ; on continue alors la distillation en faisant passer un courant de vapeur d'eau jusqu'à ce que le liquide qui distille ne possède plus de réaction acide. On amène le distillat à un volume déterminé et on l'essaie tout d'abord au point de vue des acides chlorhydrique, phosphorique, formique et autres acides gras volatils. Si, par exemple, toutes ces impuretés existent, on détermine acidimétriquement l'acidité totale sur une quantité de liquide connue ; sur un deuxième échantillon, on détermine l'acide chlorhydrique libre par le nitrate d'argent et, sur un troisième échantillon, on dose l'acide phosphorique par la méthode pondérale. Enfin, pour éliminer autant que possible les autres acides gras volatils, on neutralise une dernière partie du distillat avec de l'hydrate de baryum, on sèche au bain-marie et on reprend par de l'alcool absolu qui ne dissout qu'une très faible quantité de l'acétate de baryum. Celui-ci peut être employé pour un nouveau dosage de l'acide acétique au cas où on voudrait avoir des résultats très exacts. La séparation complète des acides formique, propionique et butyrique reste un problème difficile à résoudre même en ayant recours à la méthode compliquée de Liebig par distillation fractionnée.

En pratique, il suffit, dans la plupart des cas, de déterminer l'acidité totale dans le distillat en opérant acidimétriquement, car les quantités d'acides étrangers sont généralement très faibles.

S'il s'agit de l'essai d'un vinaigre de bois, on en neutralise une certaine quantité par du carbonate de calcium ; la solution est évaporée et le résidu sec est traité comme il est indiqué précédemment pour le pyrolignite de chaux.

C. O. Weber a élaboré un procédé de dosage de l'acide acétique dans les acétates ; il semble donner également de bons résultats. D'après Stunkel, ce procédé peut être employé en toute sécurité car il donne des résultats extrêmement concordants avec ceux fournis par la méthode Frésénius. Le procédé est basé sur l'insolubilité de l'acétate d'argent dans l'alcool à 60 o/o ; on opère de la façon suivante : on dissout 10 gr. de sel (ou une quantité correspondante dans le cas d'une solution) dans une fiole de 250 cm^3 qu'on remplit jusqu'au trait, on filtre et on prélève 25 cm^3 du filtrat pour l'analyse. A ces 25 cm^3 de liquide, on ajoute 50 cm^3 d'alcool absolu et on précipite l'acide acétique avec une solution alcoolique de nitrate d'argent. Lorsque le précipité est déposé, on le filtre à l'aide du vide et on le lave jusqu'à ce qu'il ne retienne plus de solution d'argent. On le redissout alors dans de l'acide azotique dilué et on titre avec une solution de chlorure de sodium décinormale. 1 cm^3 de solution de NaCl correspond à o gr. 006 de $CH^3.COOH$.

S. Mierzinski [1] indique encore une autre méthode pour la détermination

[1] *Die Industrie der Essigsäure und der essigsauren Salze*, Leipzig, 1905. Verlag von Carl Scholtze.

de la teneur du pyrolignite de chaux en acide acétique ; elle ne peut être d'ailleurs employée que dans le cas de solutions très claires et très diluées de sel. On dissout, dans un bécherglas, 5 gr. d'acétate de calcium avec de l'eau distillée et on y ajoute 3 gr. de noir animal. Dans le cas où l'acétate contiendrait un peu de chaux vive, on fait passer un courant de gaz carbonique dans la solution et on porte à l'ébullition. On transvase dans une fiole de 250 cm^3, on jauge au trait, on filtre et on opère le titrage sur 50 cm^3 du filtrat au moyen d'acide chlorhydrique normal avec du méthylorange comme indicateur. Il est bon d'essayer au préalable l'alcalinité du noir animal. Le résultat obtenu (en centièmes) sera multiplié par 1,01 pour tenir compte du volume du noir animal :

$$0 \text{ cm}^3 1 = 0,6 \text{ o/o d'acide acétique.}$$

Produits

On trouve généralement l'acide acétique, dans le commerce, à l'état d'acide dit « concentré » dont le poids spécifique est de 1,035, ou à l'état d'acide cristallisable qui forme une masse cristalline incolore fondant à 17° C. et bouillant à 118° C. Le poids spécifique de ce dernier est de 1,056.

On trouve encore l'acide acétique à des degrés de concentration divers variant de 60 à 80 o/o ; ces solutions sont désignées sous le nom d' « essence de vinaigre ».

I. Acide acétique cristallisable. — Pour déterminer la valeur des différents acides cristallisables du commerce, on emploie en général l'une des deux méthodes suivantes :

Méthode Rudorff. — Pour déterminer la richesse de l'acide acétique cristallisable, Rudorff utilise la température de solidification ; on opère de la façon suivante : on prend environ 1 cm^3 de liquide que l'on soumet à une température légèrement inférieure à celle que l'on estime être la température de solidification ; on introduit un petit cristal d'acide solide et on agite le liquide avec un thermomètre pour mélanger les cristaux d'acide ; on observe la température pendant la solidification ; elle croît progressivement jusqu'au point de solidification du mélange.

Il faut observer la position de la colonne de mercure avant qu'il ne se soit formé un grand nombre de cristaux. La séparation d'acide solide se produit immédiatement quand on place une petite quantité d'acide dans un tube à essai, et qu'on le remue dans de l'eau à laquelle on a ajouté un peu de sulfocyanure de potassium, de nitrate ou de chlorure d'ammonium.

Indépendamment de l'eau, les acides gras, l'acide sulfurique, l'alcool, ainsi qu'un grand nombre de substances organiques, abaissent la température de solidification. C'est d'ailleurs sur ce fait qu'est fondée la méthode de détermination des poids moléculaires de Raoult.

La table suivante, calculée par Rudorff, permet de déduire la quantité d'eau que contient un acide acétique cristallisable connaissant son point de solidification.

Eau mélangée à 100 parties d'acide acétique (en poids)	Eau 0/0 du mélange (en poids)	Température de solidification (degrés centigrades)
0,0	0,0	16,7
0,5	0,497	15,65
1,0	0,990	14,8
1,5	1,477	14,0
2,0	1,961	13,25
3,0	2,912	11,95
4,0	3,846	10,5
5,0	4,761	9,4
6,0	5,660	8,2
7,0	6,542	7,1
8,0	7,407	6,25
9,0	8,257	5,3
10,0	9,090	4,3
11,0	9,910	3,6
12,0	10,774	2,7
15,0	13,043	0,2
18,0	15,324	2,6
21,0	17,355	5,1
24,0	19,354	7,4

Méthode Bardy. — La méthode de Bardy repose sur la solubilité de l'essence de térébenthine dans l'acide acétique. Il y a longtemps déjà, l'essence de citron avait été employée dans ce même but ; cette essence se dissout en toutes proportions dans l'acide acétique pur, mais sans qu'on puisse déterminer d'une façon certaine la qualité de l'acide.

Bardy admet qu'un acide cristallisable se mélangeant avec 8 à 10 fois son volume d'essence de térébenthine constitue un produit de bonne qualité puisqu'il contient de 97 à 99,5 o/o d'acide.

La présence assez fréquente de petites quantités d'acides gras dans l'acide acétique cristallisable, surtout quand ce dernier est obtenu en partant du vinaigre de bois, rend cette méthode peu sûre.

La meilleure méthode est encore le titrage au moyen d'alcalis (voir plus haut), après s'être assuré, toutefois, que l'on n'est pas en présence d'acides minéraux.

II. Acide acétique. — Essence de vinaigre. — On vend en général l'acide acétique à un poids spécifique de 1,035 à 15° C., ce qui correspond à 25 o/o d'acide acétique, ou encore à un poids spécifique variant de 1,052 à 1,059, c'est-à-dire à 40 à 47 o/o d'acide acétique. On vend enfin comme « essence de vinaigre » un produit contenant de 60 à 80 o/o d'acide (poids spécifique : 1,0685 à 1,0748).

L'essence de vinaigre doit être purifiée le plus soigneusement possible et ne doit contenir aucune trace d'acides minéraux et de matières empyreumatiques.

Table de Oudemans donnant le poids spécifique de l'acide acétique $C^4H^4O^4$ suivant sa concentration à 0°, 15° et 40° C.

Acide acétique 0/0	Densité			Acide acétique 0/0	Densité		
	à 0° C.	à 15° C.	à 40° C.		à 0° C.	à 15° C.	à 40° C
0	0,9999	0,9992	0,9924	51	1,0740	1,0623	1,0416
1	1,0016	1,0007	0,9936	52	1,0749	1,0631	1,0423
2	1,0033	1,0022	0,9948	53	1,0758	1,0638	1,0429
3	1,0051	1,0037	0,9960	54	1,0767	1,0646	1,0434
4	1,0069	1,0052	0,9972	55	1,0775	1,0653	1,0440
5	1,0088	1,0067	0,9984	56	1,0783	1,0660	1,0445
6	1,0106	1,0083	0,9996	57	1,0791	1,0666	1,0450
7	1,0124	1,0098	1,0008	58	1,0798	1,0673	1,0455
8	1,0142	1,0113	1,0020	59	1,0806	1,0679	1,0460
9	1,0159	1,0127	1,0032	60	1,0813	1,0685	1,0464
10	1,0176	1,0142	1,0044	61	1,0820	1,0691	1,0468
11	1,0194	1,0157	1,0056	62	1,0826	1,0697	1,0472
12	1,0211	1,0171	1,0067	63	1,0832	1,0702	1,0475
13	1,0228	1,0185	1,0079	64	1,0838	1,0707	1,0479
14	1,0245	1,0200	1,0090	65	1,0845	1,0712	1,0482
15	1,0262	1,0214	1,0101	66	1,0851	1,0716	1,0485
16	1,0279	1,0228	1,0112	67	1,0856	1,0721	1,0488
17	1,0295	1,0242	1,0123	68	1,0861	1,0725	1,0491
18	1,0311	1,0256	1,0134	69	1,0866	1,0729	1,0493
19	1,0327	1,0270	1,0144	70	1,0871	1,0733	1,0495
20	1,0343	1,0284	1,0155	71	1,0875	1,0737	1,0497
21	1,0359	1,0298	1,0166	72	1,0879	1,0740	1,0498
22	1,0374	1,0311	1,0176	73	1,0883	1,0742	1,0499
23	1,0390	1,0324	1,0187	74	1,0886	1,0744	1,0500
24	1,0405	1,0337	1,0197	75	1,0888	1,0746	1,0501
25	1,0420	1,0350	1,0207	76	1,0891	1,0747	1,0501
26	1,0435	1,0363	1,0217	77	1,0893	1,0748	1,0501
27	1,0450	1,0375	1,0227	78	1,0894	1,0748	1,0500
28	1,0465	1,0388	1,0236	79	1,0896	1,0748	1,0499
29	1,0479	1,0400	1,0246	80	1,0897	1,0748	1,0497
30	1,0493	1,0412	1,0255	81	1,0897	1,0747	1,0495
31	1,0507	1,0424	1,0264	82	1,0897	1,0746	1,0492
32	1,0520	1,0436	1,0274	83	1,0896	1,0744	1,0489
33	1,0534	1,0447	1,0283	84	1,0894	1,0742	1,0485
34	1,0547	1,0459	1,0291	85	1,0892	1,0739	1,0481
35	1,0560	1,0470	1,0300	86	1,0889	1,0736	1,0475
36	1,0573	1,0481	1,0308	87	1,0885	1,0731	1,0469
37	1,0585	1,0492	1,0316	88	1,0881	1,0726	1,0462
38	1,0598	1,0502	1,0324	89	1,0876	1,0720	1,0455
39	1,0610	1,0513	1,0332	90	1,0871	1,0713	1,0447
40	1,0622	1,0523	1,0340	91		1,0705	1,0438
41	1,0634	1,0533	1,0348	92		1,0696	1,0420
42	1,0646	1,0543	1,0355	93		1,0686	1,0410
43	1,0657	1,0552	1,0363	94		1,0674	1,0403
44	1,0668	1,0562	1,0370	95		1,0660	1,0388
45	1,0679	1,0571	1,0377	96		1,0644	1,0370
46	1,0690	1,0580	1,0384	97		1,0625	1,0350
47	1,0700	1,0589	1,0391	98		1,0604	1,0327
48	1,0710	1,0598	1,0397	99		1,0580	1,0301
49	1,0720	1,0607	1,0404	100		1,0553	1,0273
50	1,0730	1,0615	1,0410				

Dans le petit commerce, l'essence de vinaigre ne doit être vendue qu'en vases parfaitement bouchés, portant l'indication des dangers que présente l'acide concentré.

a) *Détermination du poids spécifique*. — Quand on mélange de l'eau et de l'acide acétique, il se produit une contraction qui influe très sensiblement sur le poids spécifique. C'est ainsi que, si à de l'acide acétique pur CH^3COOH, on ajoute de l'eau jusqu'à 20 ou 22 o/o, le poids spécifique augmente (à 15° C.) de 1,0553 à 1,0748 à cause de cette contraction. Si on continue à ajouter de l'eau, le poids spécifique diminue et, pour une teneur de 57 o/o d'eau, il repasse par la même valeur que celui de l'acide pur ; il diminue graduellement après.

Différents auteurs ont calculé des tables donnant la teneur en acide acétique qui correspond à un poids spécifique donné ; aucune d'elles cependant n'est absolument parfaite. L'une des meilleures est celle de A. C. Oudemans que nous donnons ci-contre. On peut voir par cette table que la teneur, en acide, d'un acide acétique ne peut être déterminée au moyen du poids spécifique que pour les mélanges à faible proportion d'acide (moins de 43 o/o).

Par exemple un acide à 43 o/o a le même poids spécifique que l'acide pur ; de même, un acide acétique à 60 o/o (l'essence de vinaigre de Max Ell contient environ 60 o/o d'acide pur) a le même poids spécifique qu'un acide à 93 o/o.

b) *Titrage*. — La détermination la plus simple de la teneur en acide pur, d'un acide acétique cristallisable, est le titrage au moyen d'une solution de soude normale. Dans ce cas, la quantité d'acide à analyser ne doit pas être mesurée, mais pesée. Avant le titrage, on dilue avec de l'eau distillée.

Dans le cas d'une analyse d'acide acétique de concentration moyenne ou de concentration élevée, il faut, pendant la pesée, laisser couler rapidement l'acide de la pipette dans une petite fiole contenant une certaine quantité d'eau et la fermer immédiatement avec un bouchon de verre à l'émeri.

Matières étrangères. — Les impuretés de l'acide acétique sont surtout constituées par des substances empyreumatiques ; plus rarement il contient de l'acide azotique, de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfureux, de l'acide formique et de l'acide propionique, des phénols, du furfurol, des métaux et de l'arsenic (ce dernier provient des acides minéraux).

On décèle l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide azotique par le nitrate d'argent, le chlorure de baryum et la solution d'indigo. La recherche de l'acide sulfureux se fait par addition de zinc et d'acide sulfurique donnant de l'hydrogène sulfuré que l'on met en évidence par le nitroprussiate de soude ou le papier de plomb. Il est préférable, dans ces recherches, de diluer les acides concentrés avec de l'eau. Les métaux, tels que le cuivre, le plomb et le zinc sont mis en évidence par les procédés ordinaires. Pour l'arsenic, on le précipite à l'état métallique par addition

de solution de chlorure d'étain à l'acide acétique ; si l'arsenic existe en petite quantité, il se produit un léger brunissement de la solution.

La recherche des matières empyreumatiques s'effectue en évaporant une certaine quantité d'acide ; celui ci brunit fortement si on se trouve en présence de ces matières. Dans le cas d'une proportion plus forte, il suffit d'ajouter un peu d'acide sulfurique pour avoir le brunissement. Enfin, s'il n'y a pas d'acide sulfureux, on peut encore déceler la présence des matières empyreumatiques à l'aide du permanganate et du bichromate de potassium. Il ne faut pas oublier, à ce propos, que l'acide acétique cristallisable peut dissoudre différentes substances organiques, des particules de poussière, etc.

On reconnaît l'acide formique par son action réductrice sur les sels d'argent et de protoxyde de mercure.

Le furfurol est mis en évidence, d'après V. Meyer et Bardy, par une addition d'aniline qui produit une coloration rouge carmin fugace.

On recherche les phénols en ajoutant quelques gouttes d'eau de brome à l'extrait éthéré de l'acide acétique très dilué ; les phénols sont transformés en produits insolubles.

Recherche de l'essence de vinaigre dans le vinaigre de fermentation. Méthode de Parow [1] : prélever 1 cm^3 de liquide à essayer avec une pipette, introduire dans un verre à réaction et ajouter 0 cm^3 1 de solution d'iode décinormale et 0 cm^3 2 d'acide sulfurique concentré. Agiter et laisser refroidir. Dans un mélange de 100 cm^3 de vinaigre de fermentation à 10 o/o et de 5 cm^3 d'essence de vinaigre à 80 o/o, il ne se produit aucun trouble après refroidissement, le liquide reste plutôt clair et rouge foncé. Si le mélange contient 100 cm^3 de vinaigre de fermentation à 10 o/o et 2 cm^3 5 d'essence de vinaigre, il se produit après refroidissement un liquide rouge foncé, un peu trouble, mais encore transparent. Dans un mélange de 100 cm^3 de vinaigre de fermentation à 10 o/o et de 1 cm^3 d'essence de vinaigre, il se produit, après refroidissement, un trouble qui s'accentue graduellement. La liqueur devient opaque et se colore en rouge foncé.

L'essence de vinaigre pure ne produit aucun trouble, tandis que le vinaigre pur de fermentation donne un trouble abondant.

Méthode de Donath. — On essaie le vinaigre de fermentation par l'acide azoteux après agitation avec du chloroforme. Voici la description de la méthode : on agite 50 cm^3 du vinaigre à essayer avec 20 à 30 cm^3 de chloroforme pur, exempt d'alcool, dans un entonnoir à décantation ; s'il se produit une émulsion, on la détruit en ajoutant de l'eau et en refroidissant à basse température. La couche de chloroforme est filtrée aussitôt sur un filtre bien sec pour enlever l'eau qu'elle peut retenir, puis on la soumet à un fort refroidissement. On ajoute alors 2 à 3 cm^3 d'acide azoteux, obtenu en mélangeant et refroidissant 10 parties d'acide sulfurique concentré avec 11 parties d'acide azotique fumant ; il se produit en présence de vinaigre de fermentation (vinaigre d'alcool) une zone rouge

[1] *Deutsche Essigindustrie*, 1902, n° 6.

foncée très nette entre les deux couches de liquide. Si on agite avec précaution, la couche supérieure (chloroforme) prend également une coloration rouge nette, tandis que la couche inférieure reste incolore. La coloration persiste longtemps.

Si l'essence de vinaigre est mélangée à un vinaigre de fermentation, l'intensité de la réaction décroît à mesure que la proportion d'essence de vinaigre croît.

L'essence de vinaigre pure ne donne pas la réaction. E. Schmidt a récemment publié des travaux sur cette question dans le *Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs-und Genussmittel*, 1906, n° 7, et dans le *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1906, n° 38.

Indépendamment de ses propres recherches, E. Schmidt décrit d'abord le procédé de M. W. Kraszewski, qui travaille dans le même laboratoire que Schmidt avec le Dr S. Serkowski à Lodz. M. Kraszewski a élaboré une méthode pour rechercher le vinaigre de fermentation en présence de l'essence de vinaigre. Cette méthode consiste à additionner d'abord le vinaigre de lessive de soude, puis à l'agiter avec de l'alcool amylique. On sépare ce dernier, on le dilue et on y recherche le vinaigre de fermentation par l'iode et l'acide sulfurique, c'est-à-dire en suivant le procédé de Parow (*Deutsche Essigindustrie*, 1902, p. 49. « Essai à l'iode »).

La méthode de E. Schmidt est analogue à celle du Dr Parow. Schmidt concentre le vinaigre et en distille une certaine partie exactement comme Parow *(Deutsche Essigindustrie*, 1902, pp. 50-9 *a*). Il recherche alors le vinaigre de fermentation aussi bien dans le distillat que dans le résidu.

Combinaisons de l'acide acétique

Parmi les combinaisons de l'acide acétique, en dehors du pyrolignite de chaux dont nous avons déjà parlé, il faut citer les dérivés suivants qui, pratiquement, ont une certaine importance :

Acétate de soude. — Cristallise avec 3 molécules d'eau et est employé en chimie industrielle et pour la fabrication de la poudre à canon.

Acétate d'ammoniaque. — Cristallise en aiguilles épaisses facilement solubles. Est employé en médecine comme sudorifique.

Acétate d'alumine. — A l'état neutre, l'acétate d'alumine n'est connu qu'en solution. Il est employé pour la teinture de la laine et la fabrication de toiles peintes.

Acétate neutre de plomb. — Cristallise avec 3 molécules d'eau. C'est le sucre de plomb.

Acétate basique de plomb. — *Céruse*. — Bien que la céruse ne soit pas un acétate, nous croyons devoir la mentionner ici, car elle est obtenue par l'intermédiaire d'un acétate, l'acétate basique de plomb qui, dans le cycle

des réactions, est transformé en carbonate basique par l'acide carbonique. L'acétate basique de plomb se forme par l'action de l'acide acétique à l'état de vapeur sur le plomb métallique en présence de l'air.

Acétate de cuivre. — Cristallise en prismes monocliniques verts foncés avec 1 molécule d'eau. Il est utilisé pour la teinture et l'impression ; plus rarement comme couleur pour la peinture.

Vert de Schweinfurth. — Combinaison d'acide acétique et d'arséniate de cuivre.

Acétate ferreux. — Cristallise avec 4 molécules d'eau en lamelles d'un rouge foncé.

Acétate ferrique. — Même cristallisation que le précédent. Il est utilisé en teinture et impression.

On met facilement en évidence les différents sels de l'acide acétique par la réaction du cacodyle. Les acétates desséchés et mélangés avec de l'acide arsénieux donnent par calcination des vapeurs possédant une odeur extrêmement désagréable d'oxyde de cacodyle.

Il est souvent utile d'étudier les acétates utilisés comme matières colorantes, et en particulier la céruse, au point de vue de l'addition possible qui peut leur être faite de barytine, de plâtre, de craie et d'argile. On ajoute ces substances aux couleurs pour obtenir d'autres nuances ou simplement pour les falsifier (le sulfate de baryte en élève considérablement le poids).

L'éther acétique constitue un liquide d'une odeur agréable employé comme dissolvant de différentes matières organiques; il sert également à la fabrication de la poudre sans fumée.

Pour s'assurer que l'éther acétique est exempt d'acide on a recours au papier de tournesol bleu ; en le trempant dans le liquide il se colore en rouge faible en présence d'acide. La teinte rouge s'observe plus facilement en faisant évaporer rapidement le liquide par rapide agitation du papier dans l'air.

Pour rechercher l'acide libre dans l'éther acétique, on peut agiter ce dernier avec de l'eau distillée dans un entonnoir à décantation. Après repos et séparation des deux couches, on recherche l'acide dans la partie aqueuse.

L'éther acétique vendu à l'état anhydre ne contient d'après Mierzinski[1], que 98° à 99° d'éther. Pour déterminer la teneur en acétate d'éthyle pur, on emploie, d'après cet auteur, un instrument analogue à l'acétimètre. L'appareil comprend à sa partie moyenne une échelle allant de 0 à 10. La partie de l'instrument située au-dessous de l'échelle a le même volume que celui occupé par l'échelle. Pour effectuer l'analyse on remplit le tube d'eau distillée jusqu'au zéro et on ajoute alors de l'éther acétique jusqu'au point 10 de l'échelle; on agite et après séparation des liquides, la couche inférieure (l'eau) ne doit pas occuper plus de 11 divisions.

[1] *Die Industrie der Essigsæure und der Essigsauren Salze.* Verlag Carl Scholtze Leipzig.

ESPRIT DE BOIS (Alcool méthylique)

Fabrication

Le bois constitue la matière première de la fabrication de l'esprit de bois. Les différentes phases sont les suivantes : distillation sèche du bois donnant l'esprit de bois brut ; distillations répétées de ce dernier produit avec du lait de chaux, puis finalement en présence d'acides minéraux pour obtenir le produit pur.

Les vinasses provenant de la distillation des mélasses sont également utilisées pour la préparation de l'alcool méthylique (procédé VINCENT) ; mais l'alcool obtenu ainsi n'est pas très pur et, pour cette raison, le procédé ne s'est pas répandu en Allemagne.

Analyse

L'esprit de bois, l'une des matières les plus importantes pour la fabrication des couleurs d'aniline, ne peut jamais être considéré, même après des rectifications répétées, comme de l'alcool méthylique chimiquement pur ; il est toujours mélangé de quantités variables d'acétone, d'acétal (acétate de méthyle), d'alcool allylique, etc. L'esprit de bois, riche en acétone, sert comme dénaturant particulier ; mélangé à raison de 4 volumes pour 1 volume de pyridine, il est employé comme dénaturant général de l'eau-de-vie. On ajoute 2,5 litres de ce mélange par hectolitre d'alcool à dénaturer.

Les méthodes d'analyse usitées autrefois sont devenues insuffisantes car elles ne permettent pas de déterminer assez exactement la quantité d'alcool méthylique pur que renferment les mélanges. Les anciens procédés consistaient dans la détermination du poids spécifique, du point d'ébullition, dans des réactions diverses en présence de l'eau, du sel marin, etc. Nous ne les décrirons pas ici. Les méthodes nouvelles ne sont pas encore absolument parfaites ; elles constituent néanmoins un progrès important dans la solution du problème. Parmi les différents chimistes qui se sont occupés de cette question, nous citerons tout d'abord G. KRELL (*Jahresb. f. Technol.*, 1873) qui a établi le principe de la méthode actuelle (transformation de l'alcool méthylique en iodure de méthyle) ; il y a aussi G. KRÆMER et GRODZKI (*Ber. d. deutsch. chem. ges.* 7-1492, 9-1920) BARDEY et BORDET (*Compt. rend.*, vol. LXXXVIII, p. 23) et enfin G. KRÆMER (*Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 13-1000).

Détermination de la teneur en alcool méthylique. — *Méthode de* KRELL. — Dans un petit ballon de 100 cm³ environ de capacité, on introduit 30 gr. d'iodure de phosphore sec et on ferme le vase avec un bou-

chon percé de deux trous dans l'un desquels on fixe une petite pipette de 5 cm^3 et dans l'autre un tube de verre recourbé à angle obtus : ce dernier, entouré d'un réfrigérant, sert à faire retomber les vapeurs condensées dans le vase et servira à effectuer plus tard la distillation. Pour recueillir le produit de la distillation, on emploie un récipient en verre consistant en un tube gradué d'une capacité de 25 cm^3, rétréci et fermé à la lampe à sa partie inférieure. Pour faire l'essai, on introduit, dans la pipette, 5 cm^3 d'alcool méthylique et on laisse couler le liquide goutte à goutte dans le ballon, on chauffe cinq minutes au bain-marie, le réfrigérant étant disposé de façon à faire refluer les vapeurs condensées dans le ballon, puis on distille tout le contenu du ballon en plongeant celui-ci dans l'eau bouillante. Le distillat est reçu dans le récipient de 25 cm^3 ; on le remplit avec de l'eau jusqu'à 25 cm^3, on agite et on laisse reposer à 15° C. L'iodure de méthyle se rassemble dans la partie étroite du récipient et on peut en déterminer la quantité.

Méthode de Kræmer *et* Grodzki. — Ces auteurs ont amélioré la méthode précédente en employant, outre l'iodure de phosphore, de l'acide iodhydrique dans lequel on a dissous un peu d'iode. Kræmer et Grodzki ne prennent que 15 gr. d'iodure de phosphore et, après l'introduction de l'esprit de bois dans le ballon, ils ajoutent le produit de la dissolution de 1 gr. d'iode dans 1 gr. d'acide iodhydrique de densité 1,7 ; l'opération est ensuite conduite comme précédemment.

Krell a obtenu, avec 5 cm^3 d'alcool méthylique chimiquement pur, 7 cm^3 19 d'iodure de méthyle ; Kræmer et Grodzki 7 cm^3 45 (la théorie exige 7 cm^3 8).

L'acétone n'est pas attaqué par l'iodure de phosphore, mais il n'en est pas de même de l'acétate de méthyle que Kræmer et Grodzki considèrent comme un élément constant de l'alcool méthylique du commerce. Il fournit une quantité d'iodure de méthyle correspondant au résidu de méthyle présent, c'est-à-dire que 5 cm^3 donnent 5 cm^3 3 d'iodure de méthyle. Il est par suite évident que, lorsque la proportion d'acétate de méthyle est grande, la méthode devient inexacte. Un esprit de bois contenant par exemple 10 o/o d'acétate de méthyle donnera (si on l'essaie par cette méthode et en admettant comme rendement en iodure de méthyle 7,2 pour l'alcool méthylique et 5,3 pour l'acétate de méthyle) 7,01 d'iodure de méthyle $\left(\frac{5,3 \times 10 + 7,2 \times 90}{100}\right)$; par suite la teneur en alcool méthylique sera considérée comme égale à 97 o/o $\left(\frac{100 \times 7,01}{7.2}\right)$

Kræmer et Grodzki proposent en outre, lorsqu'on a à effectuer plusieurs déterminations, de faire passer directement dans l'esprit de bois l'acide iodhydrique à l'état gazeux sous forme d'un courant lent pour provoquer ainsi la formation d'iodure de méthyle.

D'après A. Bannow[1], la meilleure manière de préparer l'acide iodhy-

[1] *Ber. d. Deutsch. chem. Ges.*, 7, 1498.

drique pour cet usage est la suivante : On fait tomber goutte à goutte sur du phosphore rouge, contenu dans une cornue tubulée, une solution formée de 2 parties d'iode dans une partie d'acide iodhydrique de densité 1,7. Le dégagement gazeux se fait d'abord de lui-même mais il faut chauffer ensuite légèrement. Il faut avoir soin de mettre en réaction des quantités d'iode et de phosphore telles qu'il se forme PI^3.

Pour faire l'expérience, Kræmer et Grodzki versent 5 cm³ de l'esprit de bois à essayer dans un cylindre de 20 cm³ environ de capacité et font arriver le gaz iodhydrique au moyen d'un tube recourbé à angle droit ; sur la plus longue branche de ce tube on a soufflé deux boules. Le cylindre est relié au moyen d'un tube en caoutchouc avec la branche la plus courte d'un large tube en T, tandis que la branche la plus longue, entourée d'un réfrigérant, permet aux vapeurs alcooliques produites par la réaction de revenir dans le cylindre. On supprime le courant d'acide iodhydrique dès qu'on aperçoit l'iodure de méthyle dans le tube gradué. On ferme le robinet placé entre l'appareil producteur de gaz et le cylindre où se trouve l'alcool ; on sépare ce dernier du tube en T et on fait passer, au moyen d'un siphon, l'iodure de méthyle formé et l'acide iodhydrique dans le tube gradué. On n'a plus qu'à agiter le liquide avec de l'eau, laisser reposer et lire le volume à 15°.

Pendant l'exécution de cette analyse, il faut éviter qu'il ne se produise une arrivée trop rapide de l'alcool ; en outre, ne pas chauffer trop fort et ne pas employer de phosphore amorphe humide ni de tuyaux de caoutchouc neufs.

Modification de Bardey *et* Bordet. — Les méthodes que nous venons de décrire présentent encore de nombreux défauts dus à l'influence de l'acétone contenue dans l'esprit de bois ainsi qu'à la transformation incomplète de l'alcool méthylique en iodure de méthyle en présence d'autres liquides. Bardey et Bordet ont voulu éviter ces inconvénients en procédant de la façon suivante :

L'appareil employé est identique à celui précédemment décrit.

Les auteurs emploient 15 gr. d'iodure de phosphore et 5 cm³ d'acide iodhydrique préparé comme il a été dit plus haut ; ils chauffent le ballon pendant quelques minutes à 80-90°. On incline alors l'appareil pour distiller le contenu du ballon qui passe dans un réfrigérant puis tombe dans un tube gradué. On agite le distillat avec de l'eau dans ce tube et on laisse reposer.

La majeure partie de l'iodure de méthyle se sépare ; d'après les auteurs, il n'en resterait qu'une très faible partie en solution dans l'eau (environ $\left(\frac{8}{1000}\right)$.

Par un essai spécial de distillation avec de l'eau et de l'iodure de méthyle, on détermine de plus la quantité d'iodure de méthyle, qui après l'expérience, reste dans l'appareil sous forme de vapeur. Pour un appareil de 140 cm³ de capacité, cette quantité est de 0 cm³ 25 d'iodure de méthyle.

Quand on se trouve en présence d'acétone dans l'esprit de bois, une partie de celle-ci reste toujours mélangée à l'iodure de méthyle et ne peut pas être enlevée par plusieurs lavages à l'eau. Il est bon de procéder à des essais préliminaires pour être fixé sur ce point.

Méthode de Voisenet. — E. Voisenet a décrit dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris* (III, 35, 748, 1906) une nouvelle méthode pour la recherche de l'alcool méthylique : lors de l'oxydation d'un mélange d'alcool éthylique et d'alcool méthylique au moyen de l'acide chromique, le premier donne, non seulement de l'acide acétique et de l'acétate d'éthyle, mais encore de l'aldéhyde acétique et de l'éthylal ; par contre, l'alcool méthylique donne, comme produit principal, du méthylal et de l'acide carbonique, mais pas d'aldéhyde formique. On peut prévoir aussi la formation d'un autre acétal, le diéthylate de méthylène. Parmi ces produits d'oxydation, c'est l'acétaldéhyde qui distille d'abord, puis les acétals des aldéhydes formique et acétique et enfin l'éthylal. L'acétaldéhyde et l'éthylal donnent avec l'acide chlorhydrique nitreux en présence d'albumine une coloration jaune, tandis que le méthylal et le diéthylate de méthylène présentent la coloration violette de l'aldéhyde formique.

Pour exécuter la recherche, on dilue à 50 cm^3 une quantité de produit à essayer correspondant à 10 cm^3 d'alcool absolu ; on ajoute alors 5 gr. de bichromate de potasse en poudre et 30 cm^3 d'acide sulfurique à 20 o/o. On abandonne le tout pendant une heure à la température ordinaire, puis on distille dans un ballon de 125 cm^3 spécial à col court et muni d'un tube de dégagement de 30 cm. de long et de 4 mm. de diamètre ; la distillation est conduite très lentement de façon à ce qu'il ne passe que 30 cm^3 à l'heure. Les 30 premiers centimètres cubes contiennent l'aldéhyde acétique en totalité et les 20 cm^3 suivants contiennent le méthylal.

On prend 4 cm^3 de cette dernière fraction dans un vase à réaction, on lui ajoute 1 cm^3 d'une solution à 10 o/o d'albumine (préparée en battant un blanc d'œuf avec 1/5 de son volume d'eau distillée et filtrant sur une toile fine) et 15 cm^3 d'acide chlorhydrique nitreux (préparé en ajoutant à 200 cm^3 d'HCl pur et concentré 1/10 de cm^3 d'une solution d'azotite de potasse pur à 3 gr. 6 o/o). On agite pour dissoudre l'albumine et on chauffe alors le vase au bain-marie à 50°.

En présence de méthylal, il se produit une coloration violette dont l'intensité est maxima pour une teneur de 2 o/o en esprit de bois. La sensibilité de la réaction permet de déceler 1/20.000 d'alcool méthylique. D'après cette méthode, l'esprit de bois peut être également déterminé quantitativement par voie colorimétrique.

Impuretés. — **Recherche de l'alcool éthylique**. — L'alcool éthylique, qui ne se trouve que rarement dans l'esprit de bois, peut être mis en évidence par la méthode suivante due à Berthelot : on chauffe le liquide à essayer avec le double de son volume d'acide sulfurique concentré. Dans le cas où on se trouve en présence d'alcool éthylique, il se forme de l'éthylène qui n'est absorbé ni par l'eau ni par l'acide sulfurique, mais qui, au contact du brome, fournit une quantité correspondante de bromure d'éthy-

lène. L'éther méthylique est absorbé par l'eau et l'acide sulfurique concentré.

Alfred Riche et Ch. Bardy recommandent dans le même but la méthode suivante : on chauffe l'esprit de bois à essayer avec du permanganate de potassium et de l'acide sulfurique. S'il y a de l'alcool éthylique il se forme de l'aldéhyde qui communique à la fuschine, ajoutée en petite quantité, une coloration violette intense qui n'est pas détruite par l'acide sulfureux, tandis que la couleur de la fuschine seule disparaît au contact de cet acide.

Recherche de l'acétone, etc. — Les anciennes méthodes d'essai de l'alcool méthylique destiné à la fabrication des couleurs ne donnent pas de résultats suffisant. Ces méthodes sont basées sur l'emploi d'une lessive de soude qui, mélangée avec l'alcool méthylique, se trouble d'autant plus que ce dernier est plus impur. On peut encore employer de l'acide sulfurique concentré (1 volume d'alcool méthylique, 2 volumes d'acide) ; ce dernier ne se colore que faiblement avec un alcool pur, tandis qu'en présence d'huiles à point d'ébullition élevé, il donne lieu à des colorations intenses.

Recherche quantitative de l'acétone. — G. Kræmer a donné une méthode de détermination de la quantité d'acétone contenue dans l'alcool méthylique. Cette méthode est basée sur ce fait, déjà observé par Lieben, que l'alcool méthylique pur ne forme pas d'iodoforme avec l'iode en solution alcaline, mais en produit lorsqu'il contient de l'acétone.

Pour appliquer cette méthode, on se sert du matériel et des réactifs suivants : quelques pipettes graduées, une éprouvette de 50 cm³, un verre de montre taré, une solution bi-normale d'iode, une solution bi-normale de soude ainsi que de l'éther exempt d'alcool. On procède comme il suit : on verse dans l'éprouvette 10 cm³ de solution de soude, 1 cm³ d'alcool à analyser et on agite ; on ajoute ensuite 5 cm³ de solution d'iode, on agite de nouveau et on extrait, avec 10 cm³ d'éther, l'iodoforme qui se sépare. Après quelques instants de repos, la couche d'éther (environ 9 cm³ 5) surnage et on en évapore 5 cm³ sur le verre de montre taré. Le résidu, desséché rapidement sur l'acide sulfurique, donne le poids d'iodoforme produit et on en déduit l'acétone de la façon suivante :

1 mol. acétone (= 58) + 6 I (= 1276) donnent 1 d'iodoforme (= 394), dont on a $\frac{9,5}{5}$ sur le verre de montre. Par conséquent, il faut multiplier le poids trouvé par $\frac{58 \times 9,5}{394 \times 5}$ (= 0,28 environ) pour connaître la quantité d'acétone contenue dans 1 cm³ d'alcool.

Connaissant le poids spécifique de l'alcool, on en déduit facilement la teneur centésimale en acétone. Par cette méthode, G. Kræmer n'a pas obtenu d'iodoforme avec l'alcool éthylique, l'acide acétique et l'alcool propylique, mais il en a obtenu avec l'alcool isopropylique, l'aldéhyde et les cétones contenant un groupe méthyl.

La modification à cette méthode proposée par Messinger[1] consiste à titrer l'excès d'iode ajouté au moyen d'hyposulfite de soude et à en déduire la quantité d'iode transformée en iodoforme et par suite la teneur en acétone ; ce n'est pas en somme un perfectionnement, car on est obligé chaque fois de déterminer le titre de la solution d'iode employée.

[1] *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 21-3366.

SUPPLÉMENT AU TOME II

Par G. Chenu et M. Pellet (Paris)

I. – CHAUX, CIMENTS, PLATRE.

1° Chaux hydrauliques (Voir chapitre XIX)

Généralités. — La fabrication de la chaux hydraulique est extrêmement peu développée en Allemagne à cause du manque de matières premières. C'est ce qui explique la brièveté des indications données à propos de ce produit dans le chapitre XIX de cet ouvrage.

Les calcaires à chaux hydrauliques étant, au contraire, très abondants en France, la fabrication de cette chaux y a pris un développement considérable et nous avons cru nécessaire de la traiter en détail dans ce supplément.

Matières premières. — La chaux hydraulique est obtenue par cuisson de calcaires argileux. Suivant la composition chimique de ces calcaires, ils sont susceptibles de donner des chaux de qualités très différentes. Le tableau[1] suivant, dû à Vicat et reconstitué par Durand-Claye, indique la nature des chaux produites par des calcaires à différentes teneurs en argile ($SiO^2 + Al^2O^3 + Fe^2O^3$).

Nature du calcaire	Argile 0/0	Indice d'hydraulicité: Argile 0/0 / CO^3Ca 0/0	Indice d'hydraulicité: Argile 0/0 / CaO 0/0	Prise
				jour
Faiblement hydraulique. . .	5,3 à 8,2	0,05 à 0,09	0,10 à 0,16	16e au 30e
Moyennement hydraulique .	8,2 à 14,8	0,09 à 0,17	0,16 à 0,31	10e au 15e
Simplement hydraulique . .	14,8 à 19,1	0,17 à 0,22	0,31 à 0,42	5e au 9e
Eminemment hydraulique. .	19,1 à 21,8	0,22 à 0,28	0,42 à 0,50	2e au 4e
Chaux limite ou ciment à prise lente	21,8 à 26,7	0,28 à 0,36	0,50 à 0,65	le 1er

Echantillonnage. — Comme on le voit par ce tableau, les calcaires sont susceptibles, suivant leur composition, de donner des produits extrêmement différents et dont le mode de traitement ne sera pas le même. Il est

[1] E. Leduc, *Chaux et ciments*, 1902, p. 35.

donc de toute nécessité d'effectuer dans la carrière un échantillonnage sérieux, soit par des puits, soit par une tranchée si la carrière est à flanc de coteaux.

L'analyse des différentes couches indiquera alors celles qui peuvent être cuites ensembles et celles qui devraient être rejetées.

Analyse des calcaires. — Leur analyse complète est effectuée comme il a été indiqué au chapitre XIX, page 4.

On se borne en général à effectuer le simple dosage de « l'argile » contenue dans le calcaire en opérant de la façon suivante :

On pèse 1 gr. de calcaire finement pulvérisé et séché jusqu'à poids constant dans une étuve à 100-110°. On délaie la matière dans 10 cm³ d'eau environ et on ajoute quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique, en prenant la précaution de couvrir la capsule en porcelaine où se fait l'attaque pour éviter des projections. Lorsque tout dégagement d'acide carbonique a cessé et qu'il ne reste plus de carbonate de chaux inattaqué (ce dont on s'assure en ajoutant à nouveau un peu d'acide chlorhydrique), on porte à l'ébullition pour chasser l'acide carbonique dissous. On précipite alors l'argile à chaud par addition d'un léger excès d'ammoniaque et on fait bouillir à nouveau jusqu'à disparition de l'odeur ammoniacale, on jette le précipité sur un filtre sans plis, on lave avec soin la capsule avec de l'eau bouillante et, en la grattant, s'il y a lieu, avec un agitateur muni d'un fragment de tube de caoutchouc ; on lave à fond le précipité, on le calcine au rouge et on le pèse. Le poids de précipité, multiplié par 100, donne la teneur centésimale du calcaire en « argile ». On en déduira l'indice d'hydraulicité. Pour plus de sûreté, il sera bon de précipiter le liquide chaud par de l'oxalate d'ammoniaque, de filtrer l'oxalate de chaux après 24 heures de repos, de le laver, puis de le calciner au rouge vif et de peser la chaux. Connaissant ainsi la proportion d'argile et de chaux, on calculera plus exactement l'indice d'hydraulicité.

Fabrication. — La fabrication de la chaux comprend neuf opérations différentes :

Extraction, cuisson, extinction, blutage, extinction des grappiers, décorticage des grappiers, broyage des grappiers, blutage des grappiers, silotage.

La cuisson doit avoir lieu à une température supérieure à celle de la simple décarbonatation. En effet, elle a pour but de combiner les éléments hydraulisants du calcaire, c'est-à-dire l'argile, avec la chaux. Comme la cuisson a une influence directe sur les produits obtenus, une cuisson énergique donnera une proportion plus élevée de grappiers. La question du contrôle de la marche des fours a été traitée au chapitre XIX, page 16, auquel nous renvoyons.

La chaux cuite est éteinte dans des fosses ou en tas. La fin de l'extinction et du silotage de la chaux et des grappiers peut être contrôlée en broyant finement une petite quantité de produit et en le soumettant à l'essai d'expansion à chaud avec l'appareil Le Chatelier décrit page 22, chapitre XIX.

Enfin, le décorticage des grappiers peut être étudié par l'essai à l'eau sucrée (procédé Leduc)[1]. On opère de la façon suivante : Peser 1 gramme de produit en poudre fine et l'introduire dans un ballon de 100 cm^3. Remplir avec une solution d'eau sucrée à 10 o/o de sucre en affleurant au trait, boucher et agiter fortement pendant un quart d'heure. Au bout de ce temps, filtrer sur un filtre à plis. Prélever au moyen d'une pipette 25 cm^3 du filtrat et les verser, dans un vase à précipiter, ajouter quelques gouttes de teinture de tournesol et titrer avec une liqueur d'acide sulfurique contenant 4 gr. 373 SO^4H^2 par litre.

Le nombre de centimètres cubes de liqueur d'acide sulfurique employée, donne le o/o de chaux (CaO) soluble dans l'eau sucrée.

Des grappiers bien décortiqués, traités de cette façon, ne devront donner que quelques centièmes de chaux soluble ; s'il en était autrement, il faudrait continuer le décorticage.

Produits fabriqués. — Chaux hydrauliques et ciments de grappiers.

1° **Analyse chimique**. — Elle est effectuée comme celle des calcaires (pages 4 et 7, chapitre XIX).

Indépendamment de l'analyse chimique, l'essai à l'eau sucrée, exécuté comme il a été indiqué plus haut, peut servir avantageusement à différencier rapidement les chaux grasses, les chaux hydrauliques et les ciments de grappiers. En effet, d'après les très nombreuses expériences effectuées par M. E. Leduc, on peut, par cette méthode, classer comme chaux grasses, celles contenant plus de 40 o/o de chaux soluble dans l'eau sucrée et, comme ciments de grappiers, les produits en contenant moins de 5 o/o.

Il est évident que, suivant les régions, c'est-à-dire suivant la qualité hydraulisante des chaux employées dans les différentes régions, ce chiffre de 40 o/o est sujet à variations. C'est ainsi que, dans la région de Tournai, on emploie des chaux hydrauliques donnant près de 50 o/o de chaux à l'eau sucrée ; ces chaux ne seraient pas considérées comme hydrauliques dans la région du Teil, par exemple, où les chaux sont de toute première qualité.

Le procédé Leduc de dosage de la chaux soluble dans l'eau sucrée a été adopté officiellement par le ministère du Commerce et de l'Industrie et par celui des Finances ; il rend les plus grands services pour le classement des chaux au point de vue des droits de douane, la chaux grasse entrant en franchise alors que la chaux hydraulique paie un droit assez élevé. Avant l'adoption de ce procédé très rapide, toutes les chaux hydrauliques passaient la frontière française sous la désignation de chaux grasse. Les tableaux suivants donnent la composition chimique de quelques chaux hydrauliques[2] et de quelques ciments de grappiers.

2° **Essais physiques et mécaniques**. — Ces essais sont effectués conformément aux conclusions de la Commission des Méthodes d'Essais que

[1] Congrès de Chimie de Berlin, 1904.

[2] Tableaux extraits de l'aide-mémoire des industries ciment et chaux par E. Leduc, 1910.

nous donnons plus loin (page 860) ainsi que le nouveau cahier des charges des ponts et chaussées pour la fourniture de chaux hydrauliques destinées à des travaux non en prise à la mer.

TABLEAU I

Chaux hydrauliques

Numéros d'ordre	Matières siliceuses insolubles	Silice combinée	Alumine	Sesquioxyde de fer	Chaux	Magnésie	Acide sulfurique	Perte au feu	Indice apparent
A	»	21,20	7	1,05	51,90	1,31	0,72	15,74	0,55
B	»	21,55	6,40	1,12	52	1,45	0,75	14,90	0,53
C	»	21,40	6,60	1,27	51,70	1.26	0,73	15,50	0,54
D	1,11	14,59	4,10	1,90	60	1,47	1,17	15,30	0,33
1	0,74	5,96	2.40	1,30	65,70	1,69	0,98	20,50	0,12
14	2,20	16,10	4,85	1,95	60,40	1,29	0,79	11,55	0,26
E	11,24	13,90	2,40	1,20	58,40	0,97	1,07	20,55	»
F	»	23,30	1,70	0,90	61,80	0,80	0,60	11.50	0,40
G	»	23	1,90	0,85	61,90	0,52	0,61	11,22	0,40
H	»	15,60	2,15	0,70	67,20	0,82	0,22	13,31	0,26
I	»	15,30	2,05	0,80	67,25	1.02	0,37	12,80	0,26
J	»	20,30	2,20	1,05	63,15	0,75	0,91	10,75	0,35
K	»	20 35	1,90	1,05	63	0,92	0,90	10,95	0,35
L	»	21.62	2,50	1	64,10	1.08	0,80	7,90	0,37
M	»	19,24	1,65	1.15	65,80	0,79	1,02	8,10	»
20	1,50	19,90	2.03	0,97	63,80	0,70	0,79	10,05	»
21	»	»	»	»	»	»	»	»	»
N	9,12	23.50	4,50	2,10	49,40	0,55	0,64	19	»
O	7,98	22.10	4,30	1,80	49,50	0,48	0,60	20,50	»
4	0,32	8,88	3,68	0 92	65,90	0,75	0,32	18,90	0,20
5	2,94	11,06	3,78	1,32	60,80	0,68	0,45	18,60	»
6	4,40	9	3,88	1,32	62,70	0,72	0,72	17,10	»
7	2,30	10,10	3,25	1,15	59,20	0,68	0,45	22,80	»
P	»	23,20	1,80	0,90	61,95	0,50	0,30	11,35	0,40
Q	»	23,25	1,90	0,95	61,80	0,40	0,25	11,45	0,40
R	0,84	10,76	2,34	1,16	65,50	0,72	0,48	17	0,18
16	»	13,90	4,60	2,05	59,20	1,47	1,35	17,43	0,31
S	»	25.35	1,15	0,93	61,10	0,48	0,58	10,39	0,50
18	4,08	15,92	7,10	2,30	56	0,50	0,50	12,55	»

2° **Briques silico-calcaires** (Voir chap. XIX)

Fabrication. — Essai du mélange. 1° Dosage de la chaux. Le procédé suivant donne de meilleurs résultats que celui indiqué page 24 ; on opère de la façon suivante [1] : On pèse 50 gr. de mélange que l'on introduit dans une grande capsule et on ajoute 500 cm³ d'eau sucrée à 10 o/o. On agite le mélange et après 1/2 heure de digestion on filtre une partie du liquide, on en prélève 25 cm³ et on dose la chaux dissoute, comme il a été indiqué page 859. Le résultat divisé par 10 donne la teneur centésimale en chaux (CaO) du mélange.

[1] Aide-mémoire des industries céramiques par E. Leduc, 1910.

TABLEAU II

Ciments de grappiers

Numéros d'ordre	Matières insolubles	Silice combinée	Alumine	Sesquioxyde de fer	Chaux	Magnésie	Acide sulfurique	Perte au feu	Indice d'hydraulicité
1	»	27,72	2,65	1,20	61,55	1,06	0,55	5,27	0,49
2	»	29,85	2,90	1,25	58,60	1,82	0,66	4,92	0,55
3	»	29,70	2,75	1,30	58,60	1,83	0,65	5,17	0,55
4	»	28,60	2,80	1,15	56,40	2,03	0,68	8,90	0,54
5	»	28,20	2,65	1,20	57,30	2,06	0,64	8,75	0,58
6	3,90	25,20	3,03	1,17	58	2,08	0,70	5,70	0,47
7	4,72	24,88	3,66	1,24	58	1,58	0,70	5,30	0,48
8	4,76	24,44	2,63	1,17	58,60	2,16	0,63	5,55	0,45
9	4,80	23,60	4,20	1,20	53,30	1,90	0,63	5,15	0,46
10	6,40	23,20	2,70	1,20	58,10	1,95	0,68	5,55	0,43
11	5,30	24,40	3,10	1,20	57,40	2,16	0,59	6,05	0,46
12	»	36,90	5,25	2,30	51,05	0,74	0,96	2,70	0,83
13	»	30,45	4,27	1,80	57,95	0,77	0,64	4,12	0,60
14	6,54	26,26	4,70	2,50	53,60	1,90	0,63	5,15	0,46
15	7,28	25,18	4,40	2,50	54,20	1,30	0,96	3,75	0,53
16	»	22,10	4,20	2,65	54,60	1,10	1,05	3,85	0,42
17	»	32,40	4,40	2,45	55	0,92	0,75	3,45	0,57
18	»	31,05	3,75	2,10	56,80	1,08	0,75	3,85	0,60
19	»	30,95	3,45	2,10	57,50	1,11	0,76	2,55	0,56
20	»	32,50	4,70	2,40	55,87	1,10	0,93	2,30	0,65
21	7	24,90	4,40	2,50	54,40	0,92	0,97	4,40	0,51
22	1,78	18,12	5,20	2,10	62,20	1,18	0,87	7,85	0,40
23	1,74	18,16	5	2,20	62,20	1,36	0,87	2	0,40
24	»	24,86	8,65	2,95	51,30	1,02	1,35	9	0,65
25	5,34	19,66	7,44	2,56	55	1,66	0,88	7,50	0,49
26	»	24	7	3	57,40	1,44	0,48	6,10	0,50
27	»	23,50	6,80	3,20	57,80	1,52	0,52	6,20	0,50

2° Vérification de l'extinction de la chaux. On prépare avec l'appareil Prüssing (page 49, chap. XIX) une petite galette que l'on place immédiatement dans la vapeur d'eau émise par de l'eau portée à l'ébullition dans un vase quelconque. Après deux heures, on examine la galette ; si elle s'est bien comportée, on peut en conclure que la chaux contenue dans le mélange est suffisamment éteinte.

3° **Ciments** (Voir chapitre XIX).

Appareil de Gary-Lindner *pour l'étude de la finesse du ciment* [1]. — Depuis les perfectionnements apportés dans ces dernières années aux appareils de broyage, la finesse des ciments a augmenté sans cesse. Il est reconnu qu'un produit hydraulique est d'autant plus actif et mieux utilisé qu'il est plus fin ; mais une mouture très fine coûtant cher, il y a intérêt

[1] Protocole de l'Union des fabricants allemands de ciment Portland, février 1907.

à pouvoir la contrôler. Dans ce but, les tamis ne peuvent donner d'indications sur la composition de la fine poussière passant au tamis de 4.900 mailles, l'appareil de Gary-Lindner, au contraire, donne en quelques minutes un classement de la poudre en 4 fractions suivant la grosseur des grains et d'autres propriétés caractéristiques pouvant servir à l'identification de certains ciments.

L'appareil (fig. 290) se compose de trois tubes de verre terminés par des cônes de verre, auxquels ils se trouvent reliés par des bagues en caoutchouc, et qui reçoivent par des tubulures adjacentes munies de robinets

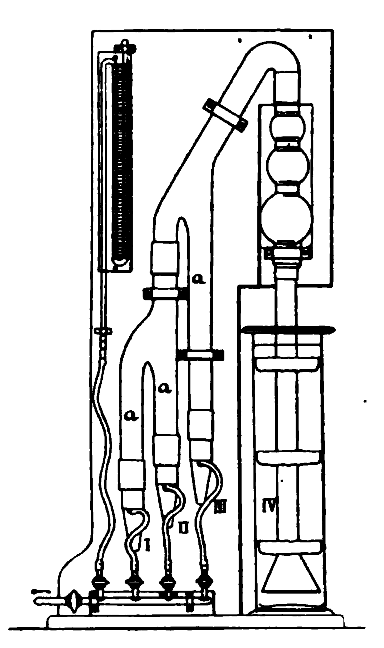


Fig. 290. — Appareil Gary-Lindner.

un courant d'air comprimé sous pression de 100 mm. d'eau, mesurée à l'aide d'un tube en U.

On admet le courant d'air successivement dans les 3 réservoirs. Dans chacun d'eux tombe un résidu, et la fine poussière est entraînée hors du troisième réservoir et recueillie dans un quatrième récipient. Quand la pression d'air est produite par une trompe soufflante, il est bon d'intercaler entre la trompe et les réservoirs un flacon de Woolf avec de l'acide sulfurique pour retenir l'humidité de l'air.

Indépendamment de l'examen microscopique des 4 fractions d'un ciment obtenues au séparateur, on pourra aussi en effectuer l'analyse, ce qui, dans certains cas, permettra de reconnaître les additions frauduleuses.

Presse Amsler-Laffon *pour essais de compression.* — Nous signale-

rons ici la nouvelle presse à manomètre pendule d'Amsler-Laffon pour l'exécution des essais de compression (fig. 291). Cet appareil présente sur les modèles anciens de sérieux avantages : le manomètre à mercure est supprimé et le passage aux différents degrés de sensibilité de la machine est rendu beaucoup plus pratique et on l'obtient fort simplement

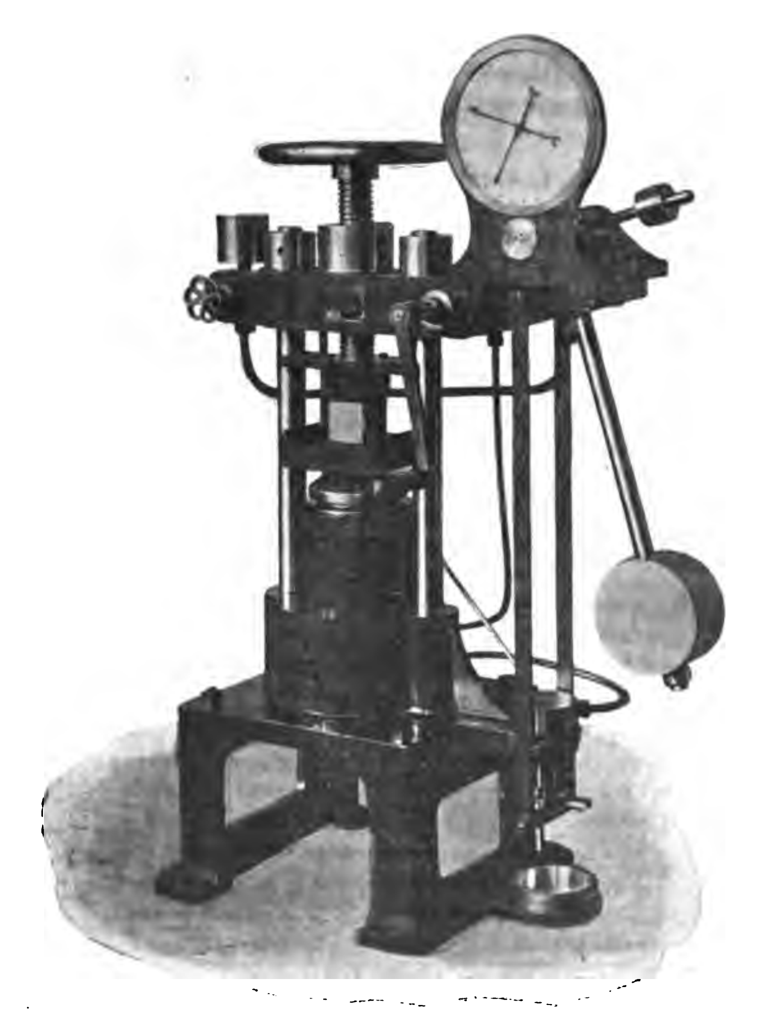


Fig. 291. — Presse Amsler-Laffon à manomètre à pendule.

en déplaçant sur sa tige le contre-poids du pendule ; enfin l'huile est comprimée à l'aide d'une petite pompe rotative au lieu d'un piston.

Essais physiques et mécaniques. — Voir plus loin les conclusions de la Commission des Méthodes d'Essais relatives à l'essai des ciments (page 865).

4° Plâtre (Voir chapitre XIX).

Essais des plâtres. — Voir plus loin les conclusions de la Commission des Méthodes d'Essais relatives à l'essai des plâtres (page 892).

5° Documents officiels français concernant les matériaux d'agrégation des maçonneries

Conclusions de la Commission des Méthodes d'Essais des matériaux de construction

I

OBSERVATIONS GÉNÉRALES

Lorsqu'on procède à des essais de matériaux d'agrégation des maçonneries, bien qu'on ne puisse, à beaucoup près, compter sur des résultats d'une exactitude mathématique, il n'est pas moins utile de s'entourer de toutes les précautions en usage pour les recherches de laboratoire, si l'on ne veut pas greffer de nouvelles causes d'erreur sur celles qu'on ne peut éviter.

Ces précautions sont assez connues pour qu'il n'y ait pas lieu de les rappeler en détail. Aussi la section se borne-t-elle à présenter quelques observations quant aux appareils à employer et au prélèvement des échantillons.

Il a été donné, dans le cours du rapport, une description complète d'un certain nombre d'appareils, et, pour les autres, on a précisé les conditions spéciales qu'ils doivent remplir en vue des essais auxquels ils sont destinés. On peut ajouter pour ces derniers que, d'une manière générale, la préférence doit être accordée aux instruments qui sont les plus simples, les plus faciles à entretenir et qui se prêtent le mieux à une vérification. Il est indispensable d'ailleurs que cette vérification soit faite pour tous, sans exception, lors de leur réception, et renouvelée dans la suite pour ceux qui, comme les tamis et les moules à briquettes, s'usent avec le temps, et ceux qui, comme les balances et certains appareils de rupture, ont des organes susceptibles de se fausser ou de se détériorer.

En ce qui concerne le prélèvement des échantillons, il convient de ne pas perdre de vue que, sous l'influence de l'humidité et de l'acide carbonique de l'air, les matériaux d'agrégation des maçonneries peuvent subir des modifications dans leurs propriétés essentielles, et quelques-uns même s'altérer profondément. Les dispositions à adopter pour se mettre, autant que possible, à l'abri des causes d'erreur pouvant résulter d'un

prélèvement défectueux, doivent évidemment dépendre du but des essais et varier suivant qu'il s'agit, par exemple, d'apprécier la qualité des ciments qu'une usine est en mesure de fabriquer, ou de faire la réception d'une fourniture de ciment devant satisfaire à des conditions déterminées. Aucune prescription générale ne pourrait donc être formulée à cet égard.

On a récapitulé ci après les conclusions auxquelles s'est arrêtée la section, à la suite de l'étude des méthodes à recommander pour les essais de toute nature auxquels peuvent être soumis les matériaux d'agrégation des maçonneries. Se référant aux considérations développées dans la première partie du présent rapport, la section croit devoir faire remarquer que ces conclusions ne comportent aucune appréciation quant à la valeur relative des divers essais pour déterminer les qualités des produits et les conditions de leur réception.

II

CONCLUSIONS RELATIVES AUX ESSAIS DES CIMENTS

§ 1. — Finesse de mouture

La section propose de recommander l'adoption des dispositions ci-après pour déterminer la finesse de mouture des ciments.

a) L'échantillon sera fractionné en quatre lots, à l'aide des trois tamis à mailles carrées définis ci-après :

1° Tamis de 324 mailles par centimètre carré, soit par centimètre linéaire, 18 fils de 0 mm. 20 de diamètre ;

2° Tamis de 900 mailles par centimètre carré, soit par centimètre linéaire, 30 fils de 0 mm. 15 de diamètre ;

3° Tamis de 4.900 mailles par centimètre carré, soit par centimètre linéaire, 70 fils de 0 mm. 05 de diamètre.

b) Les essais auront lieu sur un échantillon de 100 grammes.

c) Le tamisage à la main sera considéré comme terminé lorsqu'il passera moins de 0 gr. 1 de matière sous l'action de 25 tours de bras.

d) L'emploi de la machine à secousses est recommandé pour éliminer rapidement la plus grande partie de la fine poussière.

e) Le tamisage complet à la machine est également recommandé ; mais il ne peut faire l'objet d'une prescription, tant que les conditions auxquelles doit satisfaire la machine ne sont pas rigoureusement arrêtées.

f) On exprimera les résultats, pour chaque tamis, en totalisant les résidus qui ne sont pas susceptibles d'y passer.

§ 2. — Poids spécifique [1]

Comme il s'agit d'une propriété absolue des ciments, la section ne croit devoir recommander aucun appareil à l'exclusion des autres, et se borne à proposer de formuler ainsi qu'il suit les dispositions générales applicables à l'emploi de volumètres :

a) Pour déterminer le poids spécifique des ciments, on pourra employer l'une des méthodes actuellement en usage, pourvu qu'elle permette d'obtenir la première décimale avec certitude et la deuxième avec une approximation de deux unités.

b) Les précautions à prendre dans l'exécution de l'expérience sont les suivantes :

1° On s'assurera que le ciment est franchement pulvérulent ; les parties retenues par le tamis de 900 mailles par centimètre carré, ainsi que celles agglomérées par l'humidité, après qu'elles auront été réduites en poudre et passées à ce tamis, seront mélangées intimement avec le reste de l'échantillon, sur la totalité duquel doit porter l'essai.

2° Le liquide dont on se servira sera la benzine ou l'essence minérale ;

3° La température devra rester constante pendant toute la durée de l'opération ; elle ne devra pas être supérieure à 15°.

§ 3. — Densité apparente

La section propose de recommander l'adoption des règles suivantes :

a) La densité apparente d'un ciment sera déterminée en pesant une mesure de forme cylindrique, ayant un litre de capacité et 0 m. 10 de hauteur, remplie au moyen de l'entonnoir à tamis.

b) Cet appareil [2] se compose d'un entonnoir vertical, dont la section circulaire à 0 m. 02 de diamètre à la base et 0 m. 15 de diamètre à une hauteur de 0 m. 15 au-dessus de cette base, hauteur à laquelle est placée une tôle perforée ayant, par décimètre carré, 1.050 trous environ, de 0 m. 002 de diamètre. L'entonnoir se prolonge par un ajutage cylindrique de 0 m. 02 de diamètre et de 0 m. 10 de hauteur. L'appareil est supporté par un bâti en forme de trépied .

c) On placera tout d'abord la mesure à 0 m. 05 en contre-bas de l'extrémité inférieure de l'ajutage.

On versera ensuite le ciment dans l'entonnoir par petites masses de 300 à 400 gr., que l'on forcera à passer par le tamis en y promenant une spatule en bois de 0 m. 04 de largeur.

[1] En France, on se sert exclusivement pour cette détermination de l'appareil de Le Chatelier et Candlot décrit page 55 (chapitre XIX).

Quoique imposée dans un grand nombre de cahiers des charges, surtout à l'étranger, l'utilité de cette détermination nous semble très discutable (Note de G. C. et M. P.)

[2] Voir la figure de cet appareil page 58 (chapitre XIX).

On arrêtera le remplissage quand la base du cône, qui se sera élevé peu à peu au-dessus de la mesure, en aura atteint le bord supérieur. On enlèvera alors l'excès de ciment, en faisant glisser sur ce bord une lame bien droite, tenue dans un plan vertical. Pendant toute l'opération, on n'aura fait subir à la mesure aucune trépidation ni aucun choc.

d) On adoptera comme poids du litre la moyenne des résultats obtenus dans cinq opérations successives.

e) Il est utile de faire porter les essais sur le ciment tel qu'il est livré et sur la fine poussière ayant passé au tamis de 4.900 mailles. Dans tous les cas, on indiquera, en même temps que la densité apparente, le degré de finesse de mouture de l'échantillon sur lequel on aura opéré.

§ 4. — Analyse chimique

Les conclusions que la section propose de formuler, en ce qui concerne l'analyse chimique, se réduisent aux suivantes :

a) Il y a lieu de laisser aux opérateurs la liberté des méthodes à employer pour déterminer la composition chimique du ciment.

b) Les analyses complètes sont recommandées ; tous les éléments trouvés devront être indiqués, sans groupement, au procès-verbal de l'opération.

c) A défaut d'analyse complète, le dosage des matières volatiles peut fournir des renseignements utiles.

§ 5. — Essais d'homogénéité

L'étude du parti que l'on peut tirer du grossissement, pour essayer les ciments au point de vue de l'homogénéité, a conduit la section aux conclusions ci-après :

a) La loupe peut être utilement employée pour donner des indications sur le degré d'homogénéité des ciments.

b) Il convient de faire les observations sur la matière retenue par le tamis de 4.900 mailles, en opérant successivement avec des grossissements d'environ trois diamètres pour l'examen d'ensemble et huit pour l'examen de détail.

c) Si l'examen révèle la présence de grains qu'on puisse soupçonner provenir de matières étrangères au ciment, on en vérifiera la nature, soit par l'analyse chimique complète ou partielle du produit brut ou fractionné, soit par tout autre moyen qu'on jugerait plus propre à mettre ces matières étrangères en évidence.

§ 6. — Confection des pâtes et mortiers normaux

La section propose de définir comme suit les pâtes et mortiers sur lesquels il conviendrait de faire porter les essais normaux :

1° *Pâte normale de ciment*

A. *a*) Pour confectionner la pâte normale de ciment, on opérera sur un kilogramme de ciment qu'on étalera sur une table de marbre en formant une couronne, au centre de laquelle on versera, d'un seul coup, le volume d'eau nécessaire pour satisfaire aux conditions ci-après [1].

Suivant la nature des essais, cette eau pourra être, soit de l'eau potable, soit de l'eau de mer.

Le mélange sera gâché fortement à la truelle [2] pendant cinq minutes comptées à partir du moment où l'eau aura été versée.

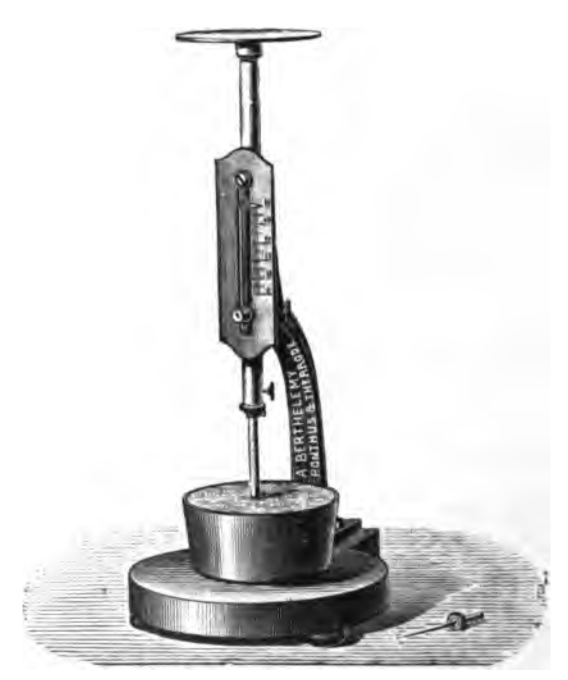


Fig. 292. — Aiguille de Vicat montée avec la sonde de consistance.

b) Avec une partie de la pâte obtenue, on emplira immédiatement une boîte métallique à fond plat, de forme tronconique, ayant o m. 08 de diamètre à la base supérieure, o m. 09 à la base supérieure et o m. 04 de

[1] Ce volume doit évidemment être déterminé à l'aide de tâtonnements successifs.

[2] Il nous semble regrettable que la commission n'ait pas défini le type de truelle à employer ; ce type a certainement une influence sur le résultat obtenu et les laboratoires utilisent des instruments très différents. C'est ainsi que le génie militaire et les ponts et chaussées de Boulogne-sur-Mer ainsi que les usines de la région et le Conservatoire des arts et métiers emploient une truelle souple de forme effilée et arrondie tandis qu'un grand nombre d'autres laboratoires utilisent des truelles rigides, de forme carrée.

A notre avis l'emploi des truelles, type Boulogne, est bien préférable.

(Note de G. C. et M. P.).

profondeur ; on lissera la surface en faisant glisser la truelle sur le bord supérieur du moule, et en évitant tout tassement et toute trépidation.

c) Au centre de la masse ainsi formée, on fera descendre normalement à la surface de la pâte, avec précaution et sans lui laisser acquérir de vitesse, une sonde cylindrique de 0 m. 01 de diamètre et du poids de 300 gr., en métal poli, propre et sèche, terminée par une section nette et d'équerre. L'appareil, dit sonde de consistance (fig. 292), devra être construit de manière à pouvoir indiquer exactement l'épaisseur de pâte restant entre le fond de la boîte et l'extrémité inférieure de la sonde.

On ne fera jamais deux essais sur la pâte contenue dans une même boîte.

d) On considérera comme normale la pâte dont la consistance sera telle, que l'épaisseur de la couche restant entre le fond de la boîte et l'extrémité de la sonde, au moment où celle-ci cessera de s'enfoncer sous l'action de son propre poids, sera de 6 millimètres.

B. Pour les ciments à prise rapide, la quantité de ciment sur laquelle on devra opérer sera réduite à 500 gr., et la durée du gâchage à une minute.

2° *Mortiers normaux*

A. *a*) Pour confectionner les mortiers normaux, on fera usage du sable naturel provenant de la plage de Leucate (Aude), convenablement tamisé, qui sera dit sable normal. On emploiera, suivant les cas, ainsi qu'il est expliqué ci-dessous, le sable normal simple ou le sable normal composé.

b) Le sable normal simple sera formé de grains ayant passé au tamis en tôle perforée de trous de 1 mm. 5 de diamètre et ayant été retenus par le tamis à trous de 1 mm.

c. Le sable normal composé sera formé par un mélange, par poids égaux, des sables ci-après :

N° 1 dont les grains, ayant passé au tamis de 2 mm., ont été retenus par le tamis de 1 mm. 5 ;

N° 2 dont les grains, ayant passé au tamis de 1 mm. 5, ont été retenus par le tamis de 1 mm. ;

N° 3 dont les grains, ayant passé au tamis de 1 mm., ont été retenus par le tamis de 0 mm. 5.

B. *a*) Il sera fait usage, pour les essais autres que ceux de rupture, d'un mortier normal plastique et, pour les essais de rupture, d'un mortier normal sec [1].

b) Les mortiers normaux seront dosés, en poids, à raison d'une partie

[1] Il convient de remarquer que depuis plusieurs années, on tend de plus en plus en France à n'utiliser que les mortiers plastiques. C'est ainsi que les cahiers des charges des ponts et chaussées et du génie militaire ont abandonné le mortier battu (Note de G. C. et M. P.).

de ciment pour trois parties de sable, et seront gâchés, suivant la nature des essais, à l'eau potable ou à l'eau de mer.

On opérera sur un kilogramme de matières (250 gr. de ciment et 750 gr. de sable) qu'on mélangera intimement à sec ; on formera ensuite, sur une table de marbre, une couronne au centre de laquelle on versera, d'un seul coup, la quantité d'eau à employer, et le mélange sera gâché fortement à la truelle pendant cinq minutes.

c) Pour la confection du mortier normal sec, on se servira du sable normal simple. La quantité d'eau employée au gâchage sera de 45 gr. augmentés du sixième de celle nécessaire pour amener un kilogramme de ciment à l'état de pâte normale de ciment.

d) Pour la confection du mortier normal plastique, on se servira du sable normal composé. La quantité d'eau employée au gâchage sera telle que le mortier obtenu ait une consistance plastique. Pour s'assurer que cette consistance est bien réalisée, on remplira, avec une partie du mortier obtenu, la boîte métallique destinée aux essais de consistance (voir ci-dessus § 6, 1°, A, *b*), et on dérasera et lissera la surface à la truelle; la consistance sera considérée comme satisfaisante si, après le lissage, le mortier ressue légèrement sous l'effet de quelques coups de truelle frappés sur les côtés de la boîte [1].

C. Pour les ciments à prise rapide, la quantité de matière sur laquelle on devra opérer sera réduite à 500 gr. et la durée du gâchage à 1 minute.

D. On recommande pour les essais de mortiers autres que les essais normaux, d'employer de préférence, à tous autres, les dosages en poids de 1 partie de ciment pour 2 parties de sable normal (mortiers riches) et 1 partie de ciment pour 5 de sable (mortiers maigres) [2]. Le premier de ces dosages est particulièrement utile pour les ciments à prise rapide, en vue de compléter les renseignements fournis par le mortier normal dosé 1 : 3.

Vœu. — La commission exprime le vœu qu'après une entente internationale un mortier normal plastique soit employé pour les essais de toute nature, à l'exclusion du mortier normal sec.

[1] Actuellement dans tous les laboratoires français on emploie pour le gâchage du mortier normal plastique une quantité d'eau déduite au moyen d'une formule de la quantité d'eau nécessaire pour réduire le ciment à l'état de pâte normale. La dernière circulaire du ministère des Travaux publics prescrit la proportion d'eau calculée au moyen de la formule $55 + \frac{1}{5}P$ (20 nov. 1904) ; P étant le poids d'eau nécessaire pour transformer un kilogramme de ciment ou de chaux à l'état de pâte normale (Note de G. C. et M. P.).

[2] P étant le poids d'eau nécessaire pour amener un kilogramme de ciment à l'état de pâte normale, les poids d'eau à employer paraissent devoir être de 45 gr. $+ \frac{2}{9}P$ dans le cas du mortier sec dosé à 1 : 2, et de 45 gr. $+ \frac{1}{9}P$ dans le cas du mortier sec dosé 1 : 5, le sable employé étant toujours le sable normal simple.

§ 7. — Essais de prise

Sous réserve des vœux formulés ci-dessous, la section propose de recommander l'adoption des règles suivantes pour la détermination de la prise des pâtes et mortiers[1].

1° *Pâtes de ciment*

A. *a*) Les essais de prise des pâtes de ciment comporteront la détermination du début et de la fin de la prise.

b) Au moment du gâchage, les températures du ciment, de l'eau et de l'air devront être comprises entre 15 et 18° C.

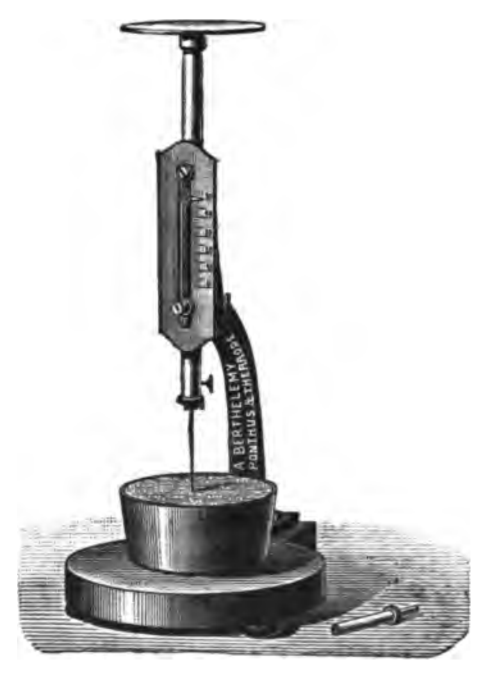


Fig. 293. — Aiguille de Vicat modifiée montée avec l'aiguille de Vicat.

Immédiatement après sa confection, la pâte sera, avec les précautions indiquées précédemment au § 6 (1°, A), introduite et dérasée dans une boîte semblable à celle décrite au même § (1°, A, *b*).

Aussitôt remplie, la boîte sera immergée dans un bac contenant de l'eau dont la température sera maintenue entre 15 et 18°. La boîte ne sera extraite du bac que pendant le temps nécessaire pour chaque constatation.

[1] Il est rappelé que, pour chacun des essais portant sur les pâtes et les mortiers, les conclusions relatives à l'essai normal (destiné à caractériser les produits) sont indiquées à la suite de celles relatives à l'essai général correspondant.

c) On emploiera pour les essais une aiguille en métal, dite aiguille Vicat (fig. 293), cylindrique, lisse, propre, sèche, terminée par une section nette et d'équerre d'un millimètre carré (diamètre 1 mm. 13), et pesant 300 gr.

On appellera début de la prise l'instant où cette aiguille, descendue normalement à la surface de la pâte, avec précaution et sans qu'on lui laisse acquérir de vitesse, ne pourra plus pénétrer jusqu'au fond de la boîte.

On appellera fin de la prise, l'instant à partir duquel la surface de la pâte pourra supporter la même aiguille, sans qu'elle y pénètre d'une quantité appréciable.

Les durées correspondantes seront comptées à partir du moment où l'eau de gâchage aura été mise au contact du ciment.

d) Dans le cas où l'on voudra déterminer la prise dans l'air, on opérera comme il vient d'être indiqué, à cette différence près que la boîte, aussitôt remplie, sera maintenue dans l'air à une température comprise entre 15 et 18°; on aura soin de vider au fur et à mesure, l'eau qui pourra remonter à la surface de la pâte et s'en séparer.

B. L'essai normal de la prise, portera sur la pâte normale de ciment immergée ainsi qu'il est dit ci-dessus (A, *b*).

2° *Mortiers*

A. *a*) Les essais de prise des mortiers de ciment comporteront la détermination de la fin de la prise.

b) Au moment du gâchage, la température du ciment, du sable, de l'eau et de l'air ambiant devront être comprises entre 15 et 18°.

Immédiatement après sa confection, le mortier sera introduit, dérasé et lissé dans la boîte servant aux essais de consistance (§ 6, 1° A, *b*).

Aussitôt remplie la boîte sera immergée dans un bac contenant de l'eau dont la température sera maintenue entre 15 et 18°. La boîte ne sera extraite du bac que pendant le temps nécessaire pour chaque constatation.

c) Dans le cas où l'on voudra déterminer la prise dans l'air, on opérera comme il vient d'être indiqué, à cette différence près que la boîte, aussitôt remplie, sera maintenue dans l'air à une température comprise entre 15 et 18°.

d) La fin de la prise sera déterminée par le moment où la surface du mortier pourra supporter, sans déformation, la pression du pouce.

La durée de la prise sera comptée à partir du moment où l'eau de gâchage aura été mise au contact du mélange de sable et de ciment.

B. *a*) L'essai normal de prise portera sur le mortier normal plastique immergé comme il est dit ci-dessus (A, *b*).

b) La fin de la prise sera déterminée par le moment à partir duquel la sonde de consistance (§ 6, 1° A, *c*), chargée de cinq kilogrammes, descendue avec précaution et sans qu'on lui laisse acquérir de vitesse, normale-

ment à la surface du mortier, n'y pénétrera plus d'une quantité appréciable.

Vœux. — *a*) Les dispositions qui précèdent (1° et 2°) s'appliquent aux ciments à prise rapide comme aux ciments à prise lente. Pour les premiers au moins, l'emploi du thermomètre peut fournir d'utiles indications; la commission exprime le vœu qu'il soit procédé à des études à ce sujet.

b) La commission exprime également le vœu que les études qui ont été entreprises relativement à la prise des pâtes et mortiers de ciment soient poursuivies.

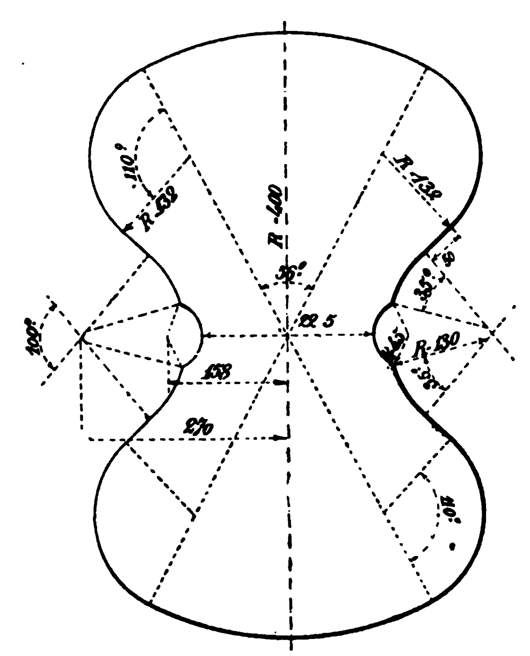


Fig. 294. — Forme géométrique d'une briquette d'essai.

§ 8. — Essais de rupture par traction

La section propose de recommander l'adoption des dispositions suivantes pour déterminer la résistance des pâtes et mortiers de ciment à la traction.

A. *a*) Pour les essais de rupture par traction, on fera usage d'éprouvettes en forme de 8, dites briquettes normales, ayant une section au milieu de 5 cm², du type défini par le croquis figure 294.

b) Les moules, présentant en creux la forme des briquettes [1], seront

[1] Voir ces moules, fig. 22, p. 44 (chapitre XIX).

placés sur une plaque de marbre ou de métal poli, après avoir été, ainsi que la plaque, bien nettoyés et frottés d'un linge gras.

On remplira, d'une même gâchée, 6 moules à la fois, s'il s'agit de ciment à prise lente, et quatre, s'il s'agit de ciment à prise rapide, en mettant du premier coup, dans chaque moule, assez de matière pour qu'elle déborde. On tassera avec le doigt pour ne laisser aucun vide, et on frappera quelques coups de truelle sur les côtés du moule pour compléter le tassement et faciliter le dégagement des bulles d'air. Puis on dérasera en faisant glisser une lame de couteau bien droite, presque horizontalement, sur les bords du moule, de manière à enlever tout l'excédent sans exercer, aucune compression.

On procédera enfin au lissage de la surface, en y promenant le couteau appuyé toujours sur les bords.

Si l'on opère sur de la pâte de ciment, on attendra, pour déraser, qu'elle ait pris une consistance suffisante.

c) On procédera au démoulage en faisant glisser les moules sur la plaque, en les desserrant et en les éloignant des briquettes, sans les soulever, au bout de 24 heures comptées à partir du commencement du gâchage, et avant, s'il est nécessaire, au cas où la prise serait certainement terminée.

Dans tous les cas, pendant ce délai de 24 heures, les briquettes seront conservées sur leur plaque, dans une atmosphère saturée d'humidité, à l'abri des courants d'air et des rayons directs du soleil, à une température comprise, autant que possible entre 15 et 18°.

Le délai de 24 heures sera réduit à 1 heure pour les pâtes de ciment à prise rapide, et à 3 heures pour les mortiers de même ciment.

d) Il est recommandé de peser les briquettes après le démoulage, si l'on veut s'assurer de la régularité de leur confection.

e) A l'expiration des délais fixés ci-dessus au paragraphe (*c*), on exposera les briquettes dans le milieu choisi pour leur conservation.

Si les briquettes sont immergées dans l'eau douce, la profondeur de l'eau dans le bac ne dépassera pas 1 mètre, et cette eau sera renouvelée toutes les semaines.

Si elles sont immergées dans l'eau de mer, le renouvellement aura lieu tous les 2 jours pendant la première semaine, et ensuite toutes les semaines. Pendant la première semaine, le volume occupé par l'eau dans le bac devra être égal à 4 fois au moins celui des briquettes.

On spécifiera, dans tous les cas, la nature de l'eau de conservation.

Si les briquettes sont conservées à l'air, l'état hygrométrique sera tenu aussi voisin que possible de la saturation, et elles seront placées à l'abri des courants d'air et des rayons directs du soleil.

La température du milieu (eau ou air) sera maintenue, autant que possible entre 15 et 18°.

f) L'appareil de rupture[1] sera disposé de telle sorte que l'effort de trac-

[1] On se sert, d'une façon générale, de la machine MICHAELIS décrite page 44, figure 23 (chapitre XIX). Note de G.-C. et M.-P.

tion exercé sur une briquette puisse être continu et croître à raison de 5 kg. par seconde. La forme et le mode d'attache des griffes devront être conforme au croquis de la figure 295 qui reproduit les dispositions actuellement en usage.

g) Les ruptures seront faites au bout de 7 jours, 28 jours, 3 mois, 6 mois, 1 an, 2 ans... à compter du gâchage.

Elles seront faites, en outre, au bout de 24 heures pour les mortiers de ciment à prise rapide et au bout de 3 et 24 heures pour les pâtes de ciment de cette nature.

h) Les briquettes provenant d'une même gâchée seront, autant que pos-

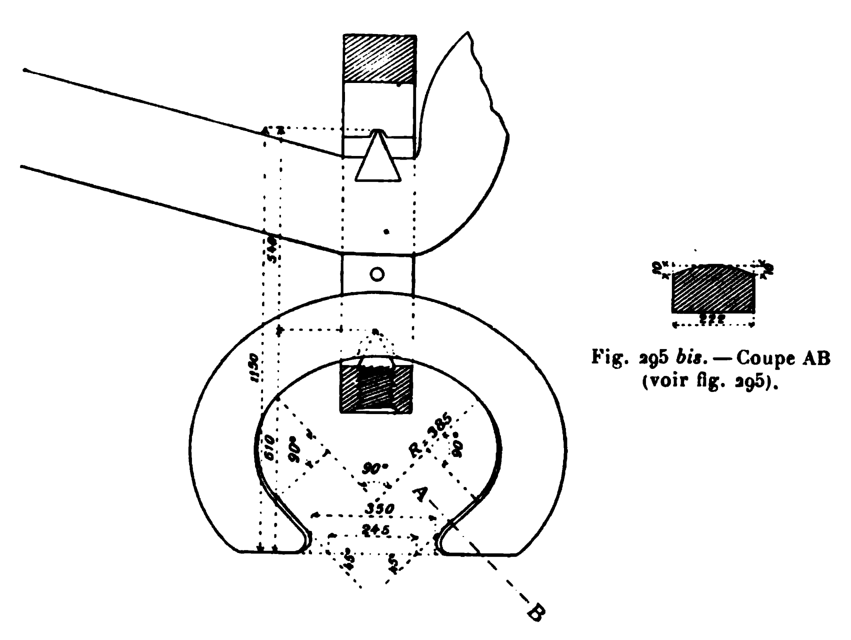


Fig. 295 *bis*. — Coupe AB (voir fig. 295).

Fig. 295. — Forme et mode d'attache des griffes.

sible, réparties entre les diverses séries de six qui seront rompues aux périodes des essais fixés au paragraphe précédent.

Les résultats obtenus dans chaque essai seront produits pour chacune des six briquettes ; on formulera leur moyenne et on signalera les anomalies, le cas échéant.

On exprimera les résultats en disant que « la résistance à la traction, mesurée en opérant sur des briquettes normales en 8, de 5 cm² de section, est de tant de kilogrammes par centimètre carré ».

B. *a*) Les essais normaux de rupture par traction porteront sur la pâte normale de ciment et sur le mortier normal sec, conservés dans l'eau douce.

On se conformera, pour ces essais, aux dispositions générales ci-des-

sus (A) et aux dispositions spéciales ci-après, en ce qui concerne la confection des briquettes :

b) Au moment du mélange, le ciment, le sable, l'eau et l'air seront à des températures comprises entre 15 et 18°.

Le mortier normal sec sera damé dans le moule avec une spatule en fer, (fig. 296) longue de 0 m. 35 environ, manche compris, présentant une surface de battage de 25 cm² et pesant 250 gr. On procédera d'abord par petits coups répétés sur le pourtour de la briquette, puis au centre ; on frappera ensuite plus énergiquement, en suivant toujours le même chemin, et en continuant le damage jusqu'à ce que la masse commence à prendre un peu d'élasticité et que l'eau, sue à la surface. On procédera ensuite au dérasement et au lissage comme il a été indiqué plus haut (A, *b*).

§ 9. — Essais de rupture par compression

Sous réserve du vœu formulé ci-dessous, la section propose de recommander l'adoption des dispositions suivantes, pour déterminer la résistance des pâtes et mortiers de ciment à la compression :

A. *a*) Pour les essais de rupture par compression, on prendra comme éprouvettes les demi-briquettes séparées par la traction. Chaque demi-briquette sera écrasée isolément, mais on totalisera les résultats fournis par les deux demi-briquettes jumelles.

A défaut de demi-briquettes on pourra se servir d'éprouvettes cylindriques de 45 mm. de diamètre et de 22 mm. de hauteur, confectionnées et conservées comme les briquettes destinées aux essais de rupture par traction (§ 8, A).

b) Les éprouvettes qui présenteront des rugosités ou des soulèvements apparents, seront aplanies par un léger frottement à la main sur une table de grès.

c) L'appareil de rupture sera disposé de telle sorte que l'effort de compression puisse croître d'une manière continue, et amener l'écrasement d'une demi-briquette au bout d'une à deux minutes[1].

d) Les essais seront faits aux époques fixées pour ceux de rupture par traction, et porteront comme eux sur une série de 6 briquettes.

e) Les résultats seront produits pour chacune des six éprouvettes doubles (deux demi-briquettes jumelles) soumises aux essais ; en même temps, on formulera leur moyenne et on signalera les anomalies.

On exprimera les résultats en disant que « la résistance à l'écrasement mesurée en opérant sur des demi-briquettes normales en 8 est de tant de kilogrammes par cinq [2] ».

[1] Les appareils de compression les plus commodes sont les presses Amsler-Laffon et en particulier le nouveau modèle décrit page 863, figure 291, note de G.-C et M.-P.

[2] La surface d'une briquette (par laquelle il faut diviser la charge totale de rupture) est de 31 cm² 3.

B. Les essais normaux de rupture par compression porteront sur les briquettes de pâte normale de ciment et de mortier normal sec qui auront servi aux essais normaux de rupture par traction. A défaut de demi-briquettes, on pourra employer des éprouvettes cylindriques de 45 mm. de de diamètre et de 22 mm. de hauteur, confectionnées et conservées dans les conditions indiquées pour ces essais (§ 8, B.).

C. Pour les essais ayant pour objet la comparaison de mortiers à d'autres matériaux, on recommande provisoirement l'emploi du cube de 50 cm² de face, placé en délit[1]. On se conformera, d'une manière générale, pour ces essais, aux règles adoptées pour les autres matériaux.

Vœu. — La commission exprime le vœu que des recherches soient poursuivies en vue d'étudier les avantages que pourraient présenter l'em-

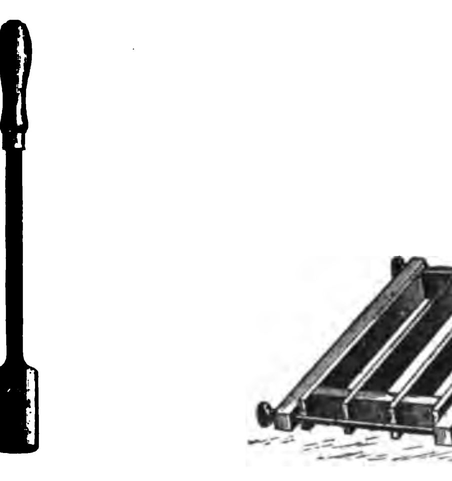


Fig. 296. — Spatule en acier. Fig. 297. — Moule pour flexion.

ploi de cylindres de petites dimensions pour les essais à la compression, ainsi que la substitution du poinçonnage à l'écrasement.

§ 10. — Essais de rupture par flexion

La section propose de recommander les essais de rupture par flexion, essais qu'il y aurait intérêt à faire rentrer dans la pratique courante des laboratoires. Les dispositions à adopter seraient les suivantes :

A. *a*) Pour les essais de rupture par flexion, on emploiera des éprouvettes en forme de prismes de 0 m. 12 de longueur, à section carrée de 0 m. 02 de côté (fig. 297).

b) Les dispositions précédemment indiquées pour les essais à la trac-

[1] C'est-à-dire de manière que l'effort s'exerce normalement à l'une des faces qui ont été au contact des parois latérales du moule.

tion, quant à la confection, au démontage, à la pesée et à la conservation des éprouvettes ainsi qu'aux périodes des essais, sont applicables aux essais à la flexion.

c) L'éprouvette à rompre reposera par une de ses faces latérales qui ont été au contact du moule, sur deux couteaux distants de 0 m. 10; la charge sera appliquée au milieu, à l'aide d'un couteau ayant un tranchant légèrement arrondi.

L'appareil de rupture (fig. 298) sera disposé de manière que l'effort exercé sur l'éprouvette puisse croître d'une manière continue, à raison de 1 kg. par seconde.

d) Les résultats seront, comme pour les essais de rupture par traction et par compression, produits pour chacune des six éprouvettes soumises aux essais ; en même temps on formulera leur moyenne et on signalera les anomalies constatées. On exprimera les résultats en disant que « la charge de rupture par flexion est de tant de kilogrammes pour une éprouvette prismatique à section carrée de 0 m. 02 de côté, posés sur deux appuis distants de 0 m. 10 ».

B. Les essais normaux de rupture par flexion porteront sur des pâtes et mortiers confectionnés et conservés ainsi qu'il a été indiqué pour les essais normaux à la traction (§ 8, B).

§ 11. — Essais de déformation

Sous réserve du vœu formulé ci-dessous en ce qui concerne les essais à chaud, la section propose de recommander l'adoption des dispositions suivantes :

A. Les essais destinés à reconnaître les déformations déterminées par la présence des expansifs, seront effectués sur les pâtes de ciment, soit à froid, soit à chaud.

B. *Essais à froid.* *a*) Pour ces essais, on étalera la pâte sur une plaque de verre, de manière à former une galette d'environ 0 m. 10 de diamètre et 0 m. 02 d'épaisseur, amincie sur les bords.

Immédiatement après leur confection, les galettes destinées aux essais dans l'eau, seront immergées dans les mêmes conditions que les éprouvettes servant aux essais de rupture (§ 8, A, *e*).

Les galettes destinées aux essais à l'air, y seront également exposées dans les conditions indiquées pour ces éprouvettes (*Ibid*). On notera l'état des galettes au bout des périodes de temps admises pour les essais de rupture (7 jours, 28 jours, 3 mois, 6 mois, 1 an, 2 ans, etc.).

b) Si l'on veut mesurer les gonflements que subissent les pâtes de ciment par l'effet d'une immersion prolongée dans l'eau froide, on pourra employer des baguettes de 0 m. 80 de longueur, à section carrée de 0 m. 012 de côté, que l'on placera verticalement dans un tube de verre de 0 m. 025 de diamètre, rempli d'eau.

L'allongement sera accusé par le déplacement, sur un cadran, d'une

aiguille actionnée par une tige que l'on aura scellée à l'extrémité supérieure de la baguette.

C. ***Essais à chaud.*** *a*) On emploiera pour ces essais, des éprouvettes cylindriques de 0 m. 03 de diamètre et de 0 m. 03 de hauteur, confectionnées dans des moules en métal d'une épaisseur de 0 mm. 5. Ils seront fendus suivant une génératrice et porteront, soudées de chaque côté de la fente, deux aiguilles de 0 m. 15 de longueur ; l'augmentation de l'écartement des extrémités de ces deux aiguilles donnera une mesure du gonflement[1].

b) Les moules, aussitôt remplis, seront immergés dans l'eau froide. Une fois la prise terminée, et dans un délai qui n'excédera pas 24 heures au delà de cette prise, la température de l'eau sera élevée progressivement

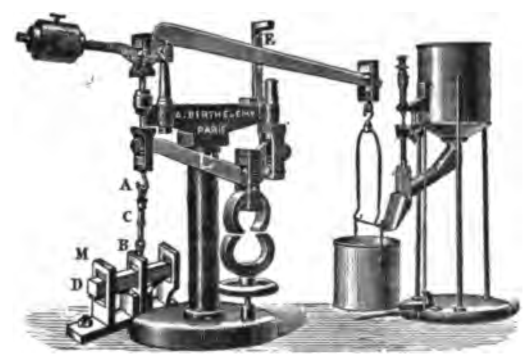


Fig. 298. — Dispositif pour flexion.

à 100 degrés, en un temps qui devra être compris entre un quart d'heure et une demi-heure.

La température de 100 degrés sera maintenue pendant 6 heures consécutives, et on laissera ensuite refroidir pour faire les mesures finales.

c) *Nota.* — Cette méthode d'essai à chaud n'est pas applicable aux ciments à prise rapide.

D. Les essais normaux de déformation porteront sur la pâte normale de ciment.

Vœu. — La commission exprime le vœu que des expériences prolongées pendant plusieurs années et portant sur un grand nombre d'échantillons de ciments, notamment de ciments à prise rapide, soient entreprises, en vue de fournir des données plus complètes que celles dont on dispose actuellement quant aux essais comparatifs de déformation exécutés à chaud et à froid.

§ 12. — Essais de rendement

La section propose de recommander l'adoption de dispositions ci-après :

[1] Voir la figure de ces moules page 21 : fig. 4 et 5 (chapitre XIX).

A. *a*) Le rendement en pâte d'un ciment est le volume de pâte obtenu par le gâchage, à consistance normale, d'un kilogramme de ciment.

Le rendement en mortier d'un ciment est le volume de mortier obtenu par le gâchage, à consistance plastique, d'un kilogramme de sable et de ciment mélangés dans la proportion correspondant à ce mortier.

b) On détermine le rendement en constatant le volume occupé, dans une éprouvette cylindrique, en verre, graduée, de o m. o6 de diamètre environ, par la pâte ou le mortier qu'on y introduit aussitôt après le gâchage, avec les précautions nécessaires pour éviter, autant que possible, l'emprisonnement de bulles d'air.

c) On peut, s'il y a lieu, déterminer le rendement avec plus de précision, en moulant la pâte ou le mortier suivant un bloc de forme quelconque, et en constatant après durcissement, la différence de poids dans l'air et dans l'eau, de ce bloc préalablement enduit de suif.

B. L'essai normal de rendement portera sur la pâte normale de ciment et sur le mortier normal plastique.

§ 13. — Essais de porosité

Tout en faisant remarquer que la porosité des pâtes et mortiers, bien que susceptible d'être définie avec précision, ne peut être mesurée avec une exactitude rigoureuse, la section propose, en ce qui concerne cette mesure, l'adoption des conclusions suivantes :

A. La porosité d'une pâte ou d'un mortier a pour mesure le rapport du volume des vides que présente cette pâte ou ce mortier au volume apparent total, le vide comprenant le volume occupé par l'eau d'imbibition et par l'eau hygrométrique, à l'exclusion de l'eau de combinaison, qui fait évidemment partie du plein.

Si l'on appelle V le volume apparent total, v le volume du plein, la porosité est donnée par la formule :

$$\text{Porosité} = \frac{V - v}{V}.$$

B. *a*) Pour déterminer la porosité, on opérera sur des éprouvettes ayant, autant que possible, un volume apparent compris entre o litre 3o et o litre 5o.

b) Le volume du plein (v) s'obtiendra en prenant la différence ($P - p$) du poids de l'éprouvette sèche, pesée dans l'air (P), et du poids de l'éprouvette imbibée d'eau, pesée dans l'eau (p).

Pour réaliser l'imbibition complète, on maintiendra l'éprouvette pendant 1/4 d'heure dans l'air raréfié à une pression ne dépassant pas 25 mm. de mercure, et on fera arriver de l'eau sur l'éprouvette jusqu'à son immersion complète, en conservant le même degré de vide. Une fois l'éprouvette recouverte d'eau, on laissera la pression atmosphérique se rétablir, et on attendra 24 heures avant de faire la pesée qui doit donner (p).

A défaut de moyen convenable pour raréfier l'air, on produira l'imbibition par l'action de l'eau bouillante, quand les mortiers pourront supporter cette action sans inconvénient. A cet effet, on laissera l'éprouvette le pied dans l'eau pendant 48 heures ; au bout de ce temps, on l'immergera complètement dans l'eau froide qui sera portée à l'ébullition et maintenue ensuite au même état pendant 2 heures. Puis, on laissera refroidir sans sortir l'éprouvette, et on fera, au bout de 24 heures, la pesée qui doit donner (*p*).

Pour obtenir la dessiccation de l'éprouvette, on la maintiendra, jusqu'à ce qu'elle ne perde plus de poids, dans une étuve chauffée à 40 ou 50°. Le poids final mesuré sera (P). Pour cette opération, on évitera avec soin la pénétration dans l'étuve de l'acide carbonique provenant des produits de la combustion de l'appareil de chauffage. Pour certains produits, la dessiccation effectuée dans ces conditions pourra ne pas faire disparaître toute l'eau hygrométique ou, au contraire, enlever un peu d'eau combinée, ce que laisse subsister une légère incertitude sur les valeurs trouvées pour la porosité.

c) Le volume apparent de l'éprouvette (V) peut s'obtenir par des mesures directes, si elle présente une forme géométrique. Dans le cas contraire, on mesurera ce volume en prenant la différence entre le poids de l'éprouvette pesée dans l'eau et dans l'air, son état d'imbibition étant resté le même. Pour assurer la constance de cet état d'imbibition, on enduira l'éprouvette d'une mince couche de suif fondu, qui sera posée au pinceau et étendue avec le doigt. On aura soin de faire la pesée dans l'eau avant la pesée dans l'air.

C. *a*) L'essai normal de porosité portera sur le mortier plastique âgé de 28 jours, conservé dans l'eau.

b) Pour les essais qui seraient faits sur des mortiers d'âge et de composition différente, on recommande d'employer, de préférence, des mortiers dosés à 1 : 2 et 1 : 5, âgés de 7 jours, 28 jours, 3 mois, 6 mois, 1 an...

c) Dans tous les cas, on indiquera la composition, l'âge et le mode de conservation du mortier soumis aux essais.

§ 14. — Essais de perméabilité

La section n'a pu, faute de renseignements suffisants, formuler aucune proposition pour la mesure de la perméabilité des pâtes et mortiers en ce qui concerne le gaz.

Elle propose, pour la perméabilité en ce qui concerne l'eau. de recommander l'adoption des dispositions suivantes :

A. *a*) La perméabilité des pâtes et mortiers sera exprimée par le nombre de litres d'eau écoulés à l'heure, à travers un bloc cubique (fig. 299) de 50 cm^2 de face dans les conditions ci-après :

b) L'eau destinée aux filtrations sera amenée par un tube de verre de 0 m. 035 de diamètre et de 0 m. 11 de hauteur, scellé verticalement à l'aide de ciment pur, sur la face supérieure du bloc posée en délit, préala-

blement repiquée pour mettre le mortier bien à vif. Le tube, fermé à sa partie supérieure par un bouchon en caoutchouc, sera mis en communication avec un réservoir élevé au niveau correspondant à la charge d'eau. On adoptera pour cette charge, suivant la perméabilité des mortiers, des hauteurs de o m. 10, 1 mètre ou 10 mètres [1].

c) Avant d'être mis en expérience, le bloc sera immergé dans un bac pendant 48 heures, avec les précautions nécessaires pour arriver à une imbibition aussi complète que possible.

Une fois mis en expérience, le bloc sera maintenu immergé sur toute sa hauteur.

d) Le volume écoulé à l'heure sera constaté après 24 heures, 7 jours 28 jours, 3 mois. etc. [1]...

e) Les constatations porteront sur 3 blocs semblables ; on donnera les résultats moyens correspondant seulement aux deux blocs les plus concordants. En même temps qu'on exprimera la perméabilité aux diverses

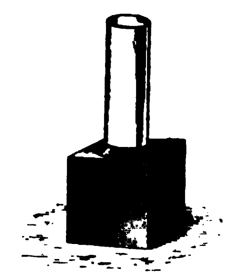


Fig. 299. — Cube pour perméabilité.

époques (24 heures, 7 jours, 28 jours, 3 mois, etc.), on aura soin de faire connaître les charges (o m. 10, 1 mètre ou 10 mètres) sous lesquelles on aura opéré.

B. *a*) L'essai normal de perméabilité portera sur le mortier normal plastique âgé de 28 jours, conservé sous l'eau.

b) Pour les essais qui seraient faits sur des mortiers d'âge et de composition différente, on recommande d'employer, de préférence, des mortiers plastiques dosés à 1 : 2 et à 1 : 5, âgés de 7 jours, 28 jours, 3 mois, etc.

c) Dans tous les cas, on indiquera la composition, l'âge et le mode de conservation du mortier soumis aux essais.

Vœu. — La commission exprime le vœu qu'il soit procédé à des études en vue d'établir des méthodes d'essai de perméabilité des mortiers en ce qui concerne les gaz.

§ 15. — Essais de décomposition par l'eau de mer

Bien que les conditions dans lesquelles s'effectuent, dans les laboratoires, les essais de décomposition des pâtes et mortiers par l'eau de mer, en

[1] Au cas où l'on serait conduit à adopter des hauteurs différentes, on choisirait de préférence des multiples de o m. 50.

exagèrent généralement les effets, ces essais peuvent donner des indications utiles et doivent être recommandés.

La section propose d'adopter, en ce qui concerne ces essais, les conclusions ci-après :

A. *a*) Les essais seront faits par immersion et par filtrations.

b) On emploiera, pour l'immersion, des briquettes normales en 8, maintenues 24 heures après leur confection, dans un bac contenant de l'eau de mer qui sera renouvelée tous les deux jours pendant la première semaine et ensuite toutes les semaines. Pendant la première semaine, le volume de l'eau devra être égal à 4 fois, au moins, celui des briquettes.

c) On emploiera pour les filtrations des éprouvettes en forme de blocs cubiques, semblables à celles destinées aux essais de perméabilité et disposées ainsi qu'il a été indiqué pour ces essais (§ 14, A). La charge sera de 0 m. 10, 1 mètre ou 10 mètres, suivant la perméabilité des éprouvettes soumises aux essais. On opérera sur deux séries d'éprouvettes ; celles de la première série seront maintenues à l'air, et celles de la deuxième seront maintenues immergées de toute leur hauteur dans de l'eau de mer.

d) A défaut d'eau de mer naturelle, on pourra se servir d'une eau de mer artificielle ayant la composition suivante :

Chlorure de sodium ($NaCl$)	30 grammes
Sulfate de magnésie cristallisé (SO^4Mg, $7H^2O$).	5 »
Chlorure de magnésium cristallisé ($MgCl^2$, $6H^2O$)	6 »
Sulfate de chaux hydraté (SO^4Ca, $2H^2O$) . .	1,5 »
Bicarbonate de potasse (CO^3KH)	0,2 »
Eau distillée de pluie ou de rivière, bouillie .	1.000 »

e) Des séries de briquettes normales en 8 et de blocs cubiques seront conservées dans l'eau douce pour servir de témoins.

f) On exprimera les résultats des essais en donnant les indications suivantes, comparativement pour les éprouvettes et leurs témoins.

1° Modification de l'aspect des éprouvettes ;

2° Résistance à la traction et à la compression pour les briquettes immergées et à la compression pour les blocs soumis aux filtrations ;

3° Composition chimique.

Les essais seront faits, suivant les cas, à l'une ou à plusieurs des époques fixées pour les résistances à la rupture (28 jours, 3 mois, 6 mois, 1 an...)

B. *a*) L'essai normal de décomposition par l'eau de mer portera sur le mortier normal plastique ; pour les essais par filtrations, on opérera sur des éprouvettes âgées de 28 jours, conservées dans l'eau de mer.

b) Pour les essais qui seraient faits sur des mortiers d'âge et de compositions différents, on recommande d'employer, de préférence, des mortiers dosés à 1 : 2 et à 1 : 5, âgés de 7 jours, 28 jours, 3 mois, etc.

c) Dans tous les cas, on indiquera la composition, l'âge et le mode de conservation du mortier soumis aux essais.

§ 16. — Essais d'adhérence

La section propose de recommander pour les essais d'adhérence l'adoption des dispositions suivantes, tout en signalant que quelques-unes d'entre elles, basées sur un nombre d'expériences relativement restreint, ne sauraient être considérées comme définitives.

A. Pour comparer la force d'adhérence des ciments, on soumettra à des essais de rupture par traction, des éprouvettes en forme de double T,

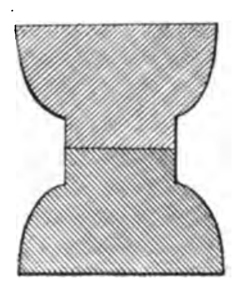


Fig. 300. — Moule pour adhérence.

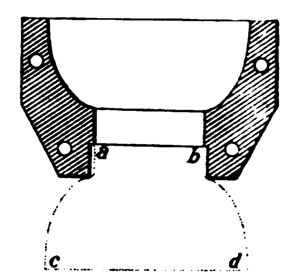


Fig. 301. — Eprouvette pour adhérence.

confectionnées à l'aide du moule spécial dont le dessin est donné (fig. 300. et 301). Chacune des deux matières dont on étudie l'adhérence devant constituer l'une des moitiés de l'éprouvette.

On se conformera pour ces essais aux dispositions ci-après :



Fig. 302. — Dispositif pour adhérence.

B. Essai normal destiné à comparer la force d'adhérence de divers ciments à une même matière.

a) On préparera des blocs normaux d'adhérence en mortier composé, en poids, d'une quantité de ciment portland passé au tamis de 900 mailles et de deux parties de sable normal n° 3 (§ 6, 2°, A, C). Le mortier sera gâché avec 9 o/o d'eau et comprimé très fortement dans le moule dont le

fond aura été préalablement garni par une plaque métallique mobile. Les blocs d'adhérence seront immergés dans l'eau douce au bout de 24 heures ; ils y seront conservés jusqu'au moment de l'emploi, et au moins pendant 28 jours. Quand on voudra les utiliser, on les fera sécher ; puis on passera la surface d'adhérence au papier d'émeri.

b) On emploiera pour les essais le mortier normal plastique, qui sera introduit, par un simple tassement à la truelle, dans le moule disposé de manière que le bloc normal d'adhérence en forme le fond. Le démoulage de l'éprouvette constituée par le bloc normal soudé au mortier à essayer, se fera une fois la prise complètement terminée.

c) On se conformera, quant au nombre et à la conservation des éprouvettes, aux périodes des essais, au mode de rupture et à l'expression des résultats, aux prescriptions concernant les essais de résistance à la traction.

C. Essais destinés à comparer la force d'adhérence d'un ciment à diverses matières.

a) On adoptera, pour ces essais, les dispositions ci-dessus, à cette différence près que les blocs normaux d'adhérence seront remplacés par des blocs confectionnés avec les diverses matières à essayer.

Si la matière peut être moulée, le bloc d'adhérence sera confectionné à l'aide du moule, comme un bloc normal.

Si la matière est solide, on préparera une plaquette de quelques millimètres d'épaisseur, ayant une face bien dressée, que l'on placera au fond du moule, et on complètera le bloc en remplissant avec du ciment pur.

b) Dans le cas où l'on ne ferait pas usage du mortier normal plastique, on indiquerait la composition du mortier employé.

III

CONCLUSIONS RELATIVES AUX ESSAIS DES CHAUX

1° Chaux hydrauliques

En raison des difficultés que l'on éprouve à fixer, pour la réduction en poudre des chaux hydrauliques en pierre, des règles permettant d'obtenir dans les laboratoires, des résultats comparables à ceux réalisés dans les usines ou sur les chantiers, la section croit devoir se borner à faire porter ses conclusions sur les chaux livrées à l'état pulvérulent. Ces conclusions sont les suivantes :

§ 1er. — Finesse de blutage

Mêmes conclusions que pour la détermination de la finesse de mouture des ciments (II, §§ 1er), sauf en ce qui concerne le tamis le plus fin

(4.900 mailles). La section propose de le remplacer par un tamis de 2.025 mailles, ainsi défini :

Nombre de mailles par m.	2.025
— fils par centimètre linéaire . .	45
Grosseur des fils.	0 mm. 10

§ 2. — Poids spécifique

Mêmes conclusions que pour les ciments (II, § 2).

§ 3. — Densité apparente

Mêmes conclusions que pour les ciments (II, § 3). Les essais devront porter sur la chaux hydraulique en poudre, telle qu'elle est livrée, et sur la fine poussière ayant passé au tamis de 2.025 mailles.

4. — Analyse chimique. — Essai d'homogénéité

Mêmes conclusions que pour les ciments (II, §§ 4 et 5).

§ 5. — Confection des pâtes et mortiers normaux

1° Pâte normale de chaux

Mêmes conclusions que pour les ciments (II, § 6, 1°, A).

2° Mortiers normaux

A. Mêmes conclusions que pour les ciments (II, § 6, 2°, A).

B. *a*) Il sera fait usage pour les essais autres que ceux de rupture, de deux mortiers normaux plastiques, et pour les essais de rupture, de deux mortiers normaux secs [1].

b) Les mortiers normaux seront dosés en poids, l'un, à raison d'une partie de chaux pour trois de sable (250 gr. de chaux pour 750 gr. de sable), l'autre, à raison d'une partie de chaux pour cinq de sable (167 gr. de chaux pour 835 gr. de sable) et gâchés à la truelle pendant cinq minutes en opérant sur un kilogramme de matière, comme les mortiers de ciment (§ 6, 2°, B, *b*).

c) Les mortiers normaux secs seront confectionnés avec du sable normal simple.

[1] Il convient de remarquer que, depuis plusieurs années on tend de plus en plus à n'utiliser, en France, que le mortier plastique 1 : 3 pour tous les essais (Note de G. C. et M. P.)

La quantité d'eau employée au gâchage sera de 45 gr., augmentés du 1/6 de celle nécessaire pour amener un kilogramme de chaux à l'état de pâte normale, dans le cas du mortier dosé 1 : 3, et augmentés du 1/9 de cette quantité, dans le cas du dosage 1 : 5.

d) Les mortiers normaux plastiques seront confectionnés suivant les règles indiquées pour les mortiers de ciment (II, § 6, 2°, B, *d*), avec du sable normal composé [1].

C. On recommande pour les essais autres que les essais normaux, d'employer, de préférence à tous autres, le dosage en poids d'une partie de chaux pour quatre de sable normal.

Vœu. — Comme pour les ciments, la commission exprimera le vœu, qu'après une entente internationale, des mortiers normaux plastiques soient employés pour les essais de toute nature, à l'exclusion des mortiers normaux secs.

§ 6. — Essais de prise

Mêmes conclusions que pour les ciments (II, § 7).

§ 7. — Essais de rupture (compression, traction, flexion)

Mêmes conclusions que pour les ciments (II, § 8, 9 et 10), sauf les modifications ci-après :

a) Les éprouvettes seront démoulées, autant que possible, au bout de 24 heures, et exposées dans le milieu choisi pour leur conservation, après avoir été maintenues à l'air pendant un délai de 2, 4 ou 7 jours comptés à partir du moment de la confection.

Dans tous les cas, il sera fait mention de ce délai en même temps qu'on indiquera les résultats des essais.

b) Les essais normaux de rupture porteront sur les mortiers normaux secs dosés à 1 : 3 et 1 : 5, conservés dans l'eau douce ; il ne sera pas fait d'essais normaux sur la pâte de chaux.

§ 8. — Essais de déformation

Même conclusions que pour les ciments (II, § 11), sauf en ce qui concerne les essais à chaud, pour lesquels la température de l'eau (C, *a*) doit être réduite de 100 à 50 degrés.

[1] Actuellement, dans tous les laboratoires français on emploie pour le gâchage du mortier normal plastique de chaux dose 1 : 3 une quantité d'eau déduite à l'aide d'une formule de la quantité d'eau nécessaire pour réduire la chaux à l'état de pâte normale. La dernière circulaire du ministère des Travaux publics prescrit la proportion d'eau calculée au moyen de la formule $55 + \frac{1}{5} P$; P étant le poids d'eau nécessaire pour transformer 1 kilog. de chaux à l'état de pâte normale (Note de G. C.. et M P.)

§ 9. — Essai de rendement, de porosité et de perméabilité

Mêmes conclusions que pour les ciments (II, § 12, 13 et 14), les mortiers sur lesquels porteront les essais normaux, seront les mortiers normaux plastiques dosés à 1 : 3 et 1 : 5.

§ 10. — Essais de décomposition par l'eau de mer

Mêmes conclusions que pour les ciments (II, § 15), sauf en ce qui concerne l'immersion des briquettes (A, *b*), pour laquelle le délai après la confection sera porté de 24 heures à 2, 4 ou 7 jours, comme pour les essais de rupture. Les essais normaux porteront sur les mortiers normaux plastiques dosés à 1 : 3 et à 1 : 5.

§ 11. — Essais d'adhérence

Mêmes conclusions que pour les ciments (II, § 16). Les essais normaux porteront sur les mortiers normaux plastiques dosés à 1 : 3 et à 1 : 5.

2° Chaux grasses

En l'état de la question des essais des chaux grasses, la section croit devoir se borner à proposer l'adoption des conclusions suivantes :

A. Les essais des chaux grasses ayant pour objet d'apprécier leur degré de pureté, comporteront, soit l'analyse chimique, soit dans le cas où l'on n'aurait pas besoin d'une grande précision, la lévigation.

a) Les conclusions relatives à l'analyse chimique des ciments sont applicables à l'analyse des chaux grasses (II, § 4).

b) Pour les essais de lévigation, on réduira en pâte un poids déterminé de chaux en pierre, et on soumettra cette pâte à l'action d'un courant d'eau, en prenant les précautions nécessaires pour que les matières étrangères ne puissent s'échapper. Le rapport du poids de ces matières au poids total soumis à l'essai, donnera la mesure du degré de pureté de la chaux.

B. Le rendement des chaux grasses sera déterminé en opérant sur un kilogramme de chaux en pierre, suivant la méthode indiquée pour le rendement en pâte des ciments (II, § 12, A).

Pour cet essai, la chaux en pierre sera tout d'abord éteinte par immersion, puis gâchée à la consistance plastique normale (II, § 6, 1°, A).

Vœu. — La commission exprime le vœu, que l'étude de la question des essais des chaux grasses soit poursuivie.

IV

CONCLUSIONS RELATIVES AUX ESSAIS DES POUZZOLANES

Les pouzzolanes étant depuis peu d'années seulement soumises à des essais méthodiques, d'ailleurs fort incomplets, les dispositions auxquelles la section a cru devoir s'arrêter, en s'inspirant de celles adoptées pour les ciments et les chaux, n'ont pas toutes reçu la sanction de l'expérience. Aussi les conclusions proposées ci-dessous, ne doivent-elles être considérées que comme des indications n'ayant pas un caractère définitif.

1° Essais des trass

§ 1er. — Préparation des échantillons

Les échantillons destinés aux essais devront être amenés à l'état pulvérulent.

La poudre devra laisser un résidu inférieur à 25 o/o sur le tamis de 900 mailles, et un résidu compris entre 40 et 50 o/o sur le tamis de 4.900 mailles; les gros grains retenus par les tamis seront soumis à un nouveau broyage, jusqu'à ce que ces conditions de finesse soient remplies.

§ 3. — Finesse de mouture, poids spécifique, densité apparente et analyse chimique

Mêmes conclusions que pour les ciments (II, § 1, 2, 3 et 4).

§ 3. — Essais d'homogénéité

A. La loupe peut être utilement employée pour donner des indications sur le degré d'homogénéité des trass.

Les dispositions indiquées pour les ciments (II, § 5) sont applicables dans l'espèce.

B. La teneur en pierre ponce et en matières terreuses peut-être appréciée par un essai dit de clarification. A cet effet, on verse le trass dans l'eau et on agite vivement; le trass se précipite, les matières terreuses troublent l'eau, et la ponce vient flotter à la surface.

§ 4. — Confection des pâtes et mortiers normaux

a) Les essais normaux des pâtes et mortiers de trass porteront sur la pâte normale de trass et de chaux et sur le mortier normal de trass, de chaux et de sable.

b) On emploiera, pour la confection de ces pâtes et mortiers, la chaux grasse, pure, éteinte, provenant de la calcination du marbre, le sable normal composé et l'eau potable.

On opérera sur un kilogramme de matières sèches, qui seront gâchées suivant le procédé indiqué pour les ciments et les chaux hydrauliques.

c) Pour la pâte normale de trass et de chaux, on gâchera 666 gr. de trass et 334 gr. de chaux en poudre avec une quantité d'eau telle, que l'épaisseur de la couche de mortier non traversée par la sonde de consistance, dans les conditions indiquées au chapitre II (§ 6, 1°, A), soit de 30 millimètres.

Pour le mortier normal de trass, de chaux et de sable, on gâchera 333 gr. de trass, 167 gr. de chaux en poudre et 500 gr. de sable, avec la quantité d'eau nécessaire pour que le mortier ait une consistance plastique (II, § 6, 2°, B, *d*).

§ 5. — Essais de prise

1° Pâtes de trass et de chaux

Mêmes conclusions que pour les ciments (II, § 7, 1°) ; en outre, on complétera les indications relatives à la prise, en faisant connaître les surcharges qu'il aura fallu placer sur l'aiguille Vicat pour obtenir un enfoncement de 5 mm. au bout de 2, 3, 4 et 5 jours.

2° Mortiers de trass, de chaux et de sable

A. Mêmes conclusions que pour les ciment (II, § 7, 2°, A).

B. L'essai normal de prise portera sur le mortier normal de trass, de chaux et de sable immergé (II, § 7, 2°, A, *b*).

§ 6. — Essais de rupture (traction, compression, flexion)

Mêmes conclusions que pour les ciments (II, § 8, 9, 10) sauf les modifications ci-après :

a) Les éprouvettes seront démoulées au bout de 24 heures, et exposées dans le milieu choisi pour leur conservation, après avoir été maintenues à l'air pendant un délai de 2, 4 ou 7 jours comptés à partir du moment de la confection.

Dans tous les cas, il sera fait mention de ce délai, en même temps qu'on indiquera les résultats des essais

b) Les essais normaux de rupture porteront sur la pâte normale de trass et de chaux et sur le mortier normal de trass, de chaux et de sable conservés dans l'eau douce.

Ce mortier étant plastique, on confectionnera les éprouvettes conformément aux règles indiquées au chapitre II (§ 8, A, *b*).

§ 7 — Essais de rendement, de porosité, de perméabilité de décomposition par l'eau de mer et d'adhérence

Mêmes conclusions que pour les chaux hydrauliques (III, § 9, 10 et 11).

L'essai normal de rendement portera sur la pâte normale de trass et de chaux, et pour les autres essais normaux, on opérera sur le mortier normal de trass, de chaux et de sable.

2° Essais des autres pouzzolanes

La section estime que les méthodes indiquées pour les trass pourraient être suivies, d'une manière générale, pour l'essai des autres pouzzolanes, et ne peut, faute de renseignements suffisants, que recommander d'employer ces méthodes, en y apportant les modifications qui seront reconnues utiles dans chaque cas particulier.

V

CONCLUSIONS RELATIVES AUX ESSAIS DES SABLES

La section propose de recommander l'adoption des dispositions suivantes, pour les essais des sables destinés à la confection des maçonneries :

A. *Composition granulométrique, forme des grains*

Après avoir écarté, par un passage au tamis en tôle perforée de trous de 5 mm. de diamètre, les graviers et cailloux, on répartira le sable proprement dit, à l'aide de tamis en tôle perforée de trous de 2 mm. et de 0 mm. 5 de diamètre, en trois catégories, savoir :

Sable gros, passant au tamis de 5 mm., retenu par le tamis de 2 mm. ;

Sable moyen, passant au tamis de 2 mm., retenu par le tamis de 0 mm. 5 ;

Sable fin, passant au tamis de 0 mm. 5.

La composition granulométrique sera exprimée par les nombres de centièmes de sables des trois catégories contenus dans l'unité de poids de sable proprement dit. La quantité de graviers et cailloux séparée du sable proprement dit, sera également exprimée en centièmes de ce poids.

On indiquera, en même temps que la composition granulométrique, la forme des grains (arrondis, anguleux, esquilleux, caverneux, coquilliers, etc.).

B. *Densité*

a) La densité absolue (poids spécifique) sera déterminée par l'une quelconque des méthodes en usage pour les matières pulvérulentes.

b) La densité apparente sera déterminée en pesant une mesure de forme cylindrique, ayant un litre de capacité de o m. 10 de hauteur, remplie de sable sec de la manière suivante :

L'entonnoir à tamis (II, § 3) modifié par l'addition d'un obturateur à l'orifice inférieur et la suppression du tamis, sera placé à 3 cm. au-dessus de la mesure, et rempli d'un litre et demi environ de sable. On ouvrira l'obturateur de manière à laisser écouler le sable, et quand l'écoulement se sera arrêté (le sommet du cône formé par le sable en tombant dans la mesure ayant atteint l'orifice), on fermera l'obturateur et on enlèvera l'excès de sable, en faisant glisser sur le bord de la mesure une lame bien droite, tenue dans un plan vertical. Pendant la durée de l'opération, on n'aura fait subir à la mesure aucune trépidation ni aucun choc.

On adoptera comme poids du litre, la moyenne des résultats obtenus dans cinq opérations successives.

C. *Nature minéralogique*

a) On séparera par lévigation et on pèsera après dessiccation, les matières terreuses et impalpables contenues dans le sable; leur poids sera exprimé en centièmes, par rapport à l'unité de poids de sable sec.

b) On indiquera le degré d'homogénéité du sable ainsi que sa nature minéralogique.

D. *Essais des sables mis en œuvre*

a) Ces essais seront faits sur des éprouvettes de mortiers plastiques, confectionnés à dosage égal d'un même ciment ou d'une même chaux, d'une part avec le sable normal composé, et d'autre part avec le sable à essayer.

b). On indiquera toutes les conditions dans lesquelles auront été faits les essais, et notamment si le dosage du sable a été effectué en poids ou au volume.

VI

CONCLUSIONS RELATIVES AUX ESSAIS DES PLATRES

En l'état de la question des essais des plâtres, la section croit devoir se borner à proposer l'adoption des conclusions suivantes :

A. *Finesse de mouture.* — Le degré de finesse de mouture des plâtres

sera déterminé à l'aide des tamis de 4.900, 900 et 324 mailles par cm^2 décrits ci-dessus (II, § 1er) et du tamis de 144 mailles (n° 30 du commerce), en se conformant aux règles fixées pour les ciments (*ibid.*).

B. *Analyse chimique.* — Les conclusions relatives à l'analyse des ciments (II, § 4) sont applicables aux plâtres.

C. *Essais de prise.* — On procédera aux essais de prise suivant les règles fixées pour les ciments (II, § 7, 1°), en opérant sur une pâte gâchée avec la quantité d'eau jugée convenable, eu égard à la nature et à la destination du plâtre soumis aux essais. On indiquera cette quantité, ainsi que la consistance correspondante (autant que possible par l'enfoncement de la sonde de consistance).

Toutes les fois que les conditions de l'essai le permettront, on emploiera de préférence, des dosages d'eau correspondant à 40, 50, 60 o/o du poids du plâtre.

D. *Essais de rendement.* — Ces essais seront faits conformément aux dispositions fixées pour les ciments (II, § 12) et porteront sur les pâtes employées aux essais de prise.

Vœu. — La commission exprime le vœu que des études soient poursuivies en vue de compléter les règles qu'elle a indiquées pour l'essai des plâtres, et appelle particulièrement l'attention sur l'utilité de recherches ayant pour but de déterminer la résistance des plâtres à l'action de l'air ambiant, leur déformation (gonflement et retrait) et leur force d'adhérence.

VII

VŒU GÉNÉRAL

La section propose d'exprimer le vœu que les administrations mettent le plus tôt possible à l'étude les conditions à fixer pour la réception des ciments et des chaux. On utiliserait, pour cette étude, les travaux de la commission et les résultats des recherches qui font l'objet des divers vœux émis ci-dessus.

Paris, le 10 mai 1893.

P. ALEXANDRE.

Les conclusions proposées par la section ont été adoptées par la commission dans la séance plénière du 12 mai 1893.

CIRCULAIRE MINISTÉRIELLE

Portant modification de l'arrêté ministériel du 2 juin et envoi d'un sixième cahier des charges type applicable aux fournitures de chaux hydrauliques destinées à des travaux non en prise à la mer (9 novembre 1909).

L'arrêté ministériel du 2 juin 1902[1] (modifié le 20 novembre 1904)[2], qui a fixé les dispositions générales applicables à toutes les fournitures de ciments et de chaux hydrauliques, était accompagné de cinq cahiers des charges-types relatifs :

1° Aux ciments Portland pour travaux à la mer;

2° Aux chaux hydrauliques pour travaux à la mer;

3° Aux ciments Portland pour travaux non exposés à la mer;

4° Aux ciments de grappiers;

5° Aux ciments et chaux ne rentrant pas dans les catégories précédentes.

Le cahier des charges n° 5 avait le caractère d'un passe-partout dont les ingénieurs devaient remplir les blancs en fixant eux-mêmes les données numériques à réaliser. L'expérience a montré que son interprétation et son usage donnaient lieu à des inconvénients en ce qui concerne les fournitures de chaux hydrauliques destinées à travaux non en prise à la mer. Certains Ingénieurs sont tentés de remplir les blancs avec des chiffres empruntés au cahier des charges-type n° 2, ou bien ils hésitent à admettre des chaux qu'ils ne connaissent pas, et ils continuent parfois à porter dans certains devis et cahiers des charges la désignation de marques particulières.

Mon attention a été appelée sur ce point par la Chambre syndicale des fabricants de chaux qui m'a demandé de préciser les conditions exigées pour les fournitures de chaux hydrauliques destinées aux travaux non en prise à la mer en faisant élaborer un ou plusieurs cahiers des charges destinés à compléter ou remplacer le cahier des charges-type n° 5.

J'ai chargé la Commission des Chaux et Ciments d'étudier la question et, sur son avis, après examen en Conseil général des Ponts et Chaussées, j'ai adopté un nouveau cahier des charges-type ci-annexé qui portera le n° 6 et devra être appliqué aux fournitures de chaux hydraulique de première catégorie destinée à tous les travaux non en prise à la mer de quelque importance.

Toutefois, pour l'emploi au contact d'eaux sulfatées ou d'une manière générale chargées de sels susceptibles d'amener la décomposition des

[1] Voir page 77 (Chapitre XIX).

[2] Modification de la proportion d'eau de gâchage du mortier plastique : 55 gr. $+ \frac{1}{5}$ de P au lieu de 70 gr. $+ \frac{1}{6}$ P (Note de G. C. et M. P.).

mortiers, les Ingénieurs devront demander, par exception, l'application du cahier des charges-type n° 2, relatif aux chaux hydrauliques destinées aux travaux en prise à la mer.

Chaux de première catégorie

Le cahier des charges-type n° 6 a été rédigé dans l'esprit le plus large; les conditions exigées ont été réduites dans toute la mesure du possible, afin d'ouvrir l'accès des chantiers de l'Administration des Travaux publics à tous les produits offrant des garanties.

On a supprimé toute clause relative à la densité, à la fin de prise, à la résistance à la traction de la pâte de chaux ferme, et à la composition chimique. Sur ce dernier point, l'article 2 stipule seulement pour éviter les mélanges de provenance et pour pouvoir, en cas d'avaries, mieux établir les responsabilités, que chaque livraison proviendra toujours d'une seule et même usine.

L'article 3 porte que le scellement au plomb qui fermera les sacs contenant le produit, en garantira la qualité de telle sorte que le fabricant ait sa responsabilité engagée si la chaux livrée sous plomb défini par le même article et portant la marque (hydraulique, première catégorie, n° 6) ne remplit pas les conditions exigées par le cahier des charges.

L'article 7 prévoit que l'essai de déformation à chaud sera fait à la température de 100 degrés, par analogie avec les clauses des quatre premiers cahiers des charges-type du 2 juin 1902, et en raison de la difficulté de réaliser la constance de la température de 50° prévue par le cahier des charges-type n° 5. La durée de l'essai a d'ailleurs été réduite en conséquence, et l'écartement admis a été augmenté.

Chaux de deuxième catégorie

Quelque larges que soient les conditions du cahier des charges-type n° 6, son emploi exclusif éliminerait certains produits locaux qui peuvent trouver, en attendant l'amélioration souhaitable de leurs conditions de fabrication, un emploi partiel et limité dans des ouvrages d'importance secondaire et dont l'exécution n'exige pas de précautions spéciales. Il serait difficile d'astreindre ces produits, dont l'emploi a été admis par diverses circulaires antérieures, à un cahier des charges en forme qui ne saurait en toute hypothèse rentrer dans le cadre prévu par l'arrêté du 2 juin 1902. Il a paru en revanche possible, et il semble suffisant de donner, sur la livraison et la recette de ces produits qui constitueront une deuxième catégorie, les quelques indications qui suivent; les chaux ne satisfaisant pas à ce minimum de qualité ne sauraient être considérées comme hydrauliques :

a) La chaux devra être livrée en poudre fine, sans grains ni grumeaux,

et être contenue dans des sacs renfermant un poids net de 25 ou de 50 kilogrammes ;

b) La chaux gâchée en pâte ferme, coulée dans un moule d'au moins 4 centimètres de profondeur, recouverte par un verre appliqué de façon à faire déborder l'excès de chaux et immergée de suite dans l'eau potable, devra après sept jours de conservation pouvoir supporter une pression énergique du pouce sans montrer d'enfoncement appréciable ;

c) La même éprouvette sortie de son moule, immergée dans l'eau potable chauffée à 100° et maintenue pendant trois heures à cette température, ne devra présenter ni désagrégation, ni gonflements notables.

Ces indications, dont les ingénieurs pourront tirer parti le cas échéant, paraissent suffisantes pour compléter la réglementation générale de l'emploi des chaux hydrauliques destinées aux travaux non en prise à la mer sur les chantiers de l'Administration des Travaux publics.

Cette réglementation doit être accompagnée d'une modification du deuxième alinéa à l'article 2 de l'arrêté ministériel du 2 juin 1902, qui sera rédigé dorénavant comme suit :

« Les sacs renfermeront un poids net de 25 ou de 50 kilogrammes ; ils seront cousus en dedans et fermés par un scellement au plomb à la marque du fabricant et d'un modèle accepté par l'Administration. »

L'ancienne rédaction applicable, en général, à toutes les fournitures de ciments et de chaux prévoyait, en effet, que les sacs devaient renfermer un poids net de 50 kilogrammes, ainsi qu'il est d'usage pour les ciments, alors qu'en pratique les chaux sont livrées en sacs de 25 kilogrammes au plus. La nouvelle rédaction, plus générale, s'applique mieux à toutes les fournitures de chaux et ciments régies par l'arrêté du 2 juin 1902.

Diverses usines, dont les produits ne répondent pas actuellement aux exigences du cahier des charges-type n° 6, désireront probablement améliorer leur fabrication et surtout leur extinction, de manière à faire classer ces produits dans la première catégorie des chaux hydrauliques. Pour leur permettre de réaliser ces améliorations et ménager ainsi la transition entre le régime en vigueur et la réglementation nouvelle, j'ai décidé que celle-ci n'entrerait en application qu'au 1er janvier 1911.

En résumé, et comme suite à la circulaire du 2 juin 1902, je vous invite à insérer, à partir du 1er janvier 1911, dans tous les devis et cahiers des charges des projets comportant l'emploi de chaux hydrauliques de première catégorie destinées à des travaux non en prise à la mer :

A. Un article indiquant que les fournitures de chaux en question devront satisfaire aux conditions générales fixées par l'arrêté ministériel du 2 juin 1902, modifié comme il est dit ci-dessus ;

B. Une série d'articles qui seront la reproduction du cahier des charges-type n° 6.

Le cahier des charges-type n° 5 ne devra plus être employé à l'avenir pour les fournitures de chaux hydrauliques. Celles qui ne seront effectuées ni sous le régime du cahier des charges-type n° 2 applicable aux travaux en prise à la mer ou aux eaux sulfatées, ni sous le régime du cahier des

charges-type n° 6, c'est-à-dire celles destinées à permettre l'usage des produits locaux à des travaux secondaires, devront satisfaire au minimum de qualité indiqué aux paragraphes *a*, *b* et *c* ci-dessus.

Je rappelle, en terminant, que les essais nécessaires à l'exacte application du cahier des charges-type n° 6 pourront être demandés, le cas échéant, au laboratoire de l'École des Ponts et Chaussées.

Je vous prie de m'accuser réception de la présente circulaire.

Le Ministre des Travaux publics,
des Postes et des Télégraphes,

A. MILLERAND.

ANNEXE

A LA CIRCULAIRE DU 9 NOVEMBRE 1909

CAHIER DES CHARGES-TYPE N° 6

Pour la fourniture de chaux hydrauliques destinées à des travaux non en prise à la mer (1re catégorie)

ARTICLE PREMIER

Mode de livraison. — La chaux sera livrée en poudre et renfermée dans des sacs; le scellement au plomb qui les fermera en garantira la qualité, et portera la marque : « hydraulique, 1re catégorie, n° 6 ».

ART. 2

Provenance. — La chaux d'une livraison proviendra toujours d'une seule et même usine.

ART. 3

Finesse de mouture. — La chaux devra laisser au plus 5 o/o de son poids sur le tamis de 900 mailles par centimètre carré et 25 o/o sur le tamis de 4.900 mailles.

ART. 4

Durée de prise sous l'eau. — La pâte de chaux immergée dans l'eau potable devra avoir commencé à faire prise avant douze heures.

Art. 5

Résistance à la traction du mortier de chaux. — Les éprouvettes de mortier démoulées au bout de vingt-quatre heures, puis immergées dans l'eau potable au bout de quarante-huit heures, devront présenter une résistance à la traction par centimètre carré qui sera au moins de :

2 kgr. 5 au bout de 7 jours.

6 kgr. au bout de 28 jours.

Art. 6

Déformation à chaud. — Les éprouvettes cylindriques seront conservées dans une atmosphère humide pendant quarante-huit heures, puis immergées dans l'eau potable. L'essai de déformation à chaud sera effectué quatre jours après le gâchage. La température à l'essai sera de 100°, elle sera maintenue pendant trois heures. L'augmentation d'écartement des pointes des aiguilles ne devra pas dépasser 10 millimètres.

Toute chaux qui aura gonflé d'une manière appréciable avant l'essai à chaud sera refusée.

II. — PRODUITS CÉRAMIQUES

1° Matières premières

Analyse chimique (Chapitre XIX, page 92).

Dosage du fer par le nitroso-β-naphtol. — Certaines argiles, et en particulier les kaolins, doivent une partie de leur valeur à leur teneur très faible en oxyde de fer ; dans ce cas, il est bon d'employer, pour le dosage de ce corps, la méthode au nitroso-β-naphtol, qui donne d'excellents résultats et dont voici le mode opératoire détaillé :

Il faut opérer sur une liqueur chlorhydrique contenant 0 gr. 03 de fer au maximum. Si on agit sur un précipité de sesquioxyde de fer et d'alumine, on le redissout dans de l'acide sulfurique et on évapore jusqu'à sec.

Quel que soit le cas, le volume de la liqueur ne doit pas dépasser 50 cm³. On la neutralise en versant, goutte à goutte, de l'ammoniaque au 1/5. On agite jusqu'à ce que le précipité qui se forme ne se redissolve plus qu'avec difficulté; il doit rester 4 à 5 minutes en suspension avant de se redissoudre complètement.

On ajoute à la liqueur son volume d'acide acétique cristallisable, et on verse à froid 10 cm³ d'une solution de nitroso-β-naphtol préparée au moment même et contenant 4 gr. de nitroso-β-naphtol dans 50 cm³ d'acide acétique cristallisable.

Il se forme un précipité noir, grenu et très abondant de nitroso-β-naphtolate de fer; on le laisse passer la nuit, et, le lendemain, on filtre et on lave le précipité avec une solution de 1 volume d'acide acétique cristallisable pour 2 volumes d'eau, jusqu'à ce que le liquide filtrant passe incolore.

On essore un peu le filtre entre des doubles de papier à filtrer et on l'incinère humide dans un creuset en porcelaine de Saxe. On calcine en balayant le creuset avec la flamme, que l'on retire dès que le filtre commence à flamber ; on laisse le filtre s'éteindre et on recommence à chauffer et ainsi de suite jusqu'à calcination complète au rouge (si on calcinait trop rapidement, il se produirait une déflagration et des pertes). On pèse le résidu qui n'est autre que du sesquioxyde de fer.

Dosage de l'acide titanique. — *a*) ***Méthode pondérale.*** — Peser un demi-gramme d'argile très finement pulvérisée au mortier d'agate. Placer dans une capsule de platine et traiter par 10 cm^3 d'acide fluorhydrique et 10 cm^3 d'acide chlorhydrique. Evaporer à sec au bain de sable.

Reprendre une deuxième fois par 5 cm^3 d'acide chlorhydrique. Evaporer à sec et calciner. Attaquer la masse au bisulfate de potassium. Pour faire cette attaque, opérer comme suit :

Fondre au préalable dans un creuset de platine 8 gr. de bisulfate de potassium pendant quelques minutes pour chasser l'eau.

Laisser refroidir le creuset et transvaser la matière dans ce creuset au moyen d'un pinceau.

Fondre doucement sur un bec Bunsen (la flamme étant très basse) la masse de bisulfate de potassium et la matière attaquée, le creuset étant muni de son couvercle.

Vérifier de temps en temps que la masse ne boursoufle pas trop et ne déborde pas du creuset.

Continuer la fusion jusqu'à ce que la masse soit absolument tranquille et que la matière soit complètement attaquée, c'est-à-dire jusqu'à ce que le bisulfate de potassium soit complètement transparent.

Laisser refroidir et attaquer par l'eau dans une capsule de porcelaine en détachant du creuset le culot de matière et nettoyer le creuset.

Une fois la matière délayée, ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique et chauffer quelques instants pour dissoudre toute la masse. Transvaser ensuite dans un grand vase conique.

Neutraliser par l'ammoniaque jusqu'à obtention d'un précipité persistant par agitation. Redissoudre par l'acide sulfurique, puis après avoir étendu à 250 cm^3 environ, faire passer un courant d'acide sulfureux.

Porter à l'ébullition pendant 15 minutes, faire passer à nouveau un courant du même acide, faire bouillir 15 minutes, recommencer une troisième fois, de façon à maintenir le fer en solution à l'état de sulfate ferreux.

L'acide titanique se sépare complètement à l'état d'hydrate. Filtrer, sécher calciner et peser à l'état de TiO^2.

b) *Méthode volumétrique.* — Peser un demi-gramme d'argile très finement pulvérisée. Introduire la matière dans une capsule de platine contenant au préalable 15 gr. d'acide fluorhydrique pur. Ajouter ensuite 1 cm^3 de SO^4H^2 pur à 66° B. Evaporer à sec au bain de sable. Détacher

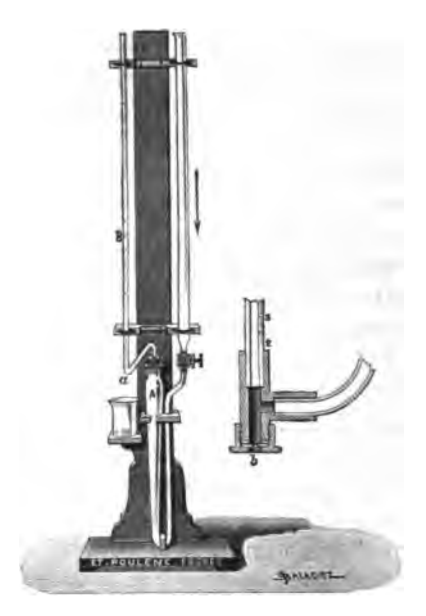


Fig. 303. — Appareil de Schœne, modifié par Demichel.

le résidu, ce qui est facile, le pulvériser à la spatule et le mélanger avec 5 gr. de bisulfate de potasse. Fondre.

Reprendre par de l'eau distillée contenant 15 cm^3 de SO^4H^2 pur dans 100 cm^3 et à une température maxima de 60°.

Laisser refroidir, compléter à 100 cm^3. Tout doit être dissous. Prendre 1 à 10 cm^3 qu'on complète à 10 cm^3 avec de l'eau distillée, ajouter 5 cm^3 d'eau oxygénée à 12 volumes et examiner au colorimètre par comparaison avec une solution d'acide titanique pur à 0 gr. 1 ou 1 gr. par litre traitée de même.

Analyse mécanique ou par lévigation. — *Appareil de* Schœne *modifié par* M. Démichel (fig. 303). — Dans le type primitif de Schœne, l'écoulement doit avoir lieu par un orifice *a* de 1 mm. 5 de diamètre percé dans le tube de verre. Cette dimension est très difficile à obtenir exactement, et de plus le perçage dans le verre détermine souvent la rupture. Enfin il y a inconvénient à ne disposer que d'un seul orifice pour le passage des plus fines poussières comme des plus gros grains. On évite ces défauts en ajustant le manomètre sur une garniture métallique qui permet d'adopter des orifices en mince paroi, ouverts dans des diaphragmes en maillechort faciles à changer. Ceux-ci sont percés d'orifices *b* de diamètres variés et parfaitement calibrés de 1/2 mm , 1 mm., 1 mm. 5,

2 mm., 2 mm. 5 et 3 mm. Avec la même charge d'eau, on peut donc avoir des vitesses d'écoulements très différentes. En outre, si par suite d'un usage prolongé et du passage de corps durs, il se produit une usure de l'orifice, il suffit de remplacer le diaphragme sans avoir à changer le manomètre et sa graduation.

Détermination du point de fusion. — *Four* Méker. — Le four de Deville est d'un maniement peu agréable ; de plus, étant donnée l'impos-



Fig. 304. — Four Méker, type B.

sibilité de surveiller d'une façon continue les échantillons, les opérations sont extrêmement longues.

Dans les laboratoires, où l'on possède le gaz et l'air comprimé, et où l'on n'a pas besoin de dépasser la température de fusion de la montre 31 on peut se servir avantageusement du four Méker.

Le four n° 3 de la série B (fig. 304) convient particulièrement pour les essais de fusibilité. Il se compose d'une enveloppe en terre réfractaire percée d'une ouverture latérale horizontale ou s'engage la tête du brûleur. Le creuset est placé sur un fromage au centre de l'enveloppe et la flamme, suivant un chemin creusé dans le corps du four, est obligée de tournoyer autour du creuset. On peut aisément atteindre la température de fusion de la montre 31 en une demi-heure environ. Le couvercle du four repose sur deux rails de sorte que son maniement est des plus commodes. Le creuset reçu par ce four est suffisamment grand pour recevoir 4 à 5 petites montres de Séger ce qui augmente beaucoup la rapidité des essais.

Nouveaux points de fusion des montres de Séger *et nouvelles montres.* — Les points de fusion des montres de Séger ont dû être modifiés à la suite de nouvelles déterminations pyrométriques plus précises. D'autre

Numéros des montres	Fritte I	Fritte II	Mélange III	Pâte de la montre 7 [1]	Kaolin de Zettlitz	Magnésite	Quartz	Feldspath
021	97,8				2,2			
020	94,5				5,5			
019	90,1				9,9			
018	84,6				15,4			
017	78,1				21,9			
016	70,5				29,5			
015*a*		81			15	4		
014*a*		75,5			17,5	7		
013*a*		70			20	10		
012*a*		65,1			20,7	9,3	4,2	0,7
011*a*		59,5			21,5	8,5	9,0	1,5
010*a*		56			22	8	12	2
09*a*		50,4			22,8	7,2	16,8	2,8
08*a*			77	23				
07*a*			68	32				
06*a*			62	38				
05*a*			55	45				
04*a*			46	54				
03*a*			39	61				
02*a*			32	68				
01*a*			26	74				
1*a*			20	80				
2*a*			15	85				
3*a*			10	90				
4*a*			7	93				
5*a*			4,5	95,5				
6*a*			2	98				

Composition de la montre 7 $\left\{\begin{matrix} 0,3\ K^2O \\ 0,7\ CaO \end{matrix}\right\}$ 0,7 Al^2O^3, 6 SiO^2.

part, on avait signalé depuis longtemps quelques inconvénients présentés pour les montres allant de 022 à 7. En effet, les montres 022 à 011 sont préparées à base de plomb et les montres 011 à 4 sont à base de fer ; il en résulte que ces montres sont plus ou moins sensibles à l'influence d'une atmosphère réductrice, elles se boursoufflent facilement en se déformant ce qui fausse complètement leurs indications. Cela se produit surtout pour les montres 022-011. Pour éviter ces inconvénients, le docteur SIMONIS, de la Manufacture Royale de porcelaine de Berlin, a étudié la préparation de nouvelles montres exemptes de fer et de plomb.

Les nouvelles montres 021-016 sont préparées à l'aide d'une fritte ayant la composition ci-après :

Fritte I

$$\left.\begin{matrix} 0,5\ Na^2O \\ 0,25\ CaO \\ 0,25\ MgO \end{matrix}\right\} 1\ SiO^2,\ 1\ B^2O^3$$

que l'on additionne de kaolin de Zettlitz.

Numéros	Température de fusion en degrés C.	Numéros	Température de fusion en degr. C.	Numéros	Température de fusion en degr. C.	Numéros	Température de fusion en degr. C.
022	600	08*a*	940	01, 3*a*, 1	1140	18	1500
021	650	08, 07*a*	960	2, 4*a*	1160	19	1520
020	670	06*a*	980	3, 5*a*	1180	20[1]	1530
019	690	07, 05*a*	1000	4, 5, 6, 6*a*	1200	26	1580
018	710	04*a*	1020	7	1230	27	1610
017	730	06, 03*a*	1040	8	1250	28	1630
016	750	05, 02*a*	1060	9	1280	29	1650
015*a*, 014, 013	790	04, 01*a*	1080	10	1300	30	1670
014*a*, 012, 011	815	03, 1*a*	1100	11	1320	31	1690
013*a*	835	02, 2*a*	1120	12	1350	32	1710
012*a*	855			13	1380	33	1730
011*a*	880			14	1410	34	1750
010*a*, 010	900			15	1435	35	1770
09*a*, 09	920			16	1460	36	1790
				17	1480	37	1825
						38	1850
						39	1880
						40	1920
						41	1960
						42	2000

[1] Les montres 21 à 25 ne sont plus fabriquées, car leurs points de fusion sont trop rapprochés.

Les nouvelles montres 015-09 sont préparées à l'aide d'une fritte ayant la composition suivante :

Fritte II

$$\left.\begin{matrix} 0{,}5\ Na^2O \\ 0{,}5\ CaO \end{matrix}\right\} 0{,}2\ AL^2O^3 \left\{\begin{matrix} 2\ SiO^2 \\ 1\ B^2O^3 \end{matrix}\right.$$

que l'on additionne de kaolin de Zettlitz et de magnésite pour les montres 015-013 et de kaolin, de magnésite, de quartz et de feldspath pour les montres 012-09.

Ces montres présentent sur les anciennes les avantages suivants :

Sensibilité moindre à la nature de l'atmosphère du four, phénomènes de fusion plus constants et plus indépendants de la vitesse du chauffage.

Les montres comprises entre 08 et 6 sont préparées à l'aide de la pâte de l'ancienne montre 7 à laquelle on ajoute des proportions variées d'un mélange de 33,5 o/o de kaolin, 56,5 o/o de la fritte II et 10 o/o de magnésite (mélange III).

Les nouvelles montres sont désignées de 015 à 6 par la lettre *a* à la suite de leur numéro d'ordre, exemple : 015*a*, 010*a*, 4*a*.

Le tableau de la page 902 donne d'ailleurs la composition de toutes ces nouvelles montres.

Enfin, le tableau suivant (page 903) donne les points de fusion adoptés pour les montres de SEGER, anciennes et nouvelles, d'après les déterminations les plus récentes.

2° Produits fabriqués.

Nous donnons plus bas, les conclusions de la Commission française des Méthodes d'Essais des matériaux de construction qui concernent les essais des produits céramiques

3° Documents officiels français concernant les produits céramiques

Conclusions de la Commission des Méthodes d'Essais des matériaux de construction relatives aux produits céramiques

Echantillons. — Les essais des produits céramiques doivent toujours être faits sur les produits marchands.

Si l'on veut connaître le plus exactement possible la valeur d'une fabrication, il convient d'opérer sur des échantillons aux différents degrés de cuisson. On se contente souvent d'examiner les échantillons le plus faiblement cuits, qui se reconnaissent facilement à l'aspect et plus particulièrement à une moindre dureté et à des dimensions légèrement plus grandes que la moyenne.

Prescriptions générales. — On indiquera la marque commerciale des échantillons, leur forme, l'état de leurs arêtes et de leurs surfaces, ainsi que leur couleur.

Pour les briques et les carreaux, on mesurera les dimensions dans le sens de la longueur, de la largeur et de l'épaisseur. Pour les tuiles, on mesurera la longueur et la largeur et on dressera des croquis ou coupes suffisants pour indiquer d'une façon claire les creux et les saillies ainsi que les emboîtements que peuvent présenter les échantillons. Enfin, pour les tuyaux on mesurera le diamètre intérieur, la longueur utile du tuyau en dehors de l'emboîtement, l'épaisseur de la paroi ainsi que la forme et les dispositions de l'emboîtement, s'il y a lieu.

On vérifiera, pour les briques et tuiles, les dimensions qui, pour une même pièce, devraient être identiques ; on signalera l'écart lorsqu'il dépassera 1 p. 100.

Lorsque le laboratoire d'essais aura à sa disposition un nombre suffisant d'échantillons de même provenance, il sera utile qu'il mesure, d'une part, les plus cuits ou les plus petits, et, d'autre part, les moins cuits ou les plus grands. Il signalera, s'il y a lieu, les différences observées.

Essais physiques. — 1° *Observation de la structure ou de l'homogénéité.* — L'observation de la structure ou de l'homogénéité consistera dans l'examen de la cassure, fait à l'œil nu ou à la loupe.

Il conviendra de signaler :

a) L'aspect de la cassure, soit grenue et à arrachements plus ou moins prononcés, soit lisse ou à surface conchoïdale ;

b) La grosseur du grain, en indiquant, d'après la classification adoptée pour les pierres de construction naturelle [1], si le grain est fin, moyen ou grossier, et si les grains sont uniformes ou de dimensions différentes ;

c) L'homogénéité, en faisant observer si la masse est entièrement, moyennement ou peu homogène, s'il existe des plans de feuilletage ou de clivage plus ou moins nombreux, plus ou moins accentués.

2° *Poids spécifique.* — La détermination du poids spécifique de la matière sera faite sur de la poudre provenant de fragments pulvérisés, de manière à les faire passer par un tamis de 900 mailles,

La poudre sera desséchée à la température de 110°.

La détermination du poids spécifique sera faite au moyen de volumètres, par l'une des méthodes actuellement en usage, de façon à obtenir la première décimale avec certitude et la deuxième avec une approximation de deux unités [2].

Le liquide dont on se servira sera la benzine ou l'essence minérale. La température devra rester constante pendant toute la durée de l'opération ; elle ne devra pas être supérieure à 15°.

3° *Densité apparente.* — La détermination de la densité apparente devra être faite, autant que possible, sur des échantillons restés entiers après dessiccation à la température de 30 à 40° C.

Quand les échantillons auront une forme géométrique régulière permettant d'en déterminer le volume par mesurage, on se servira d'un pied à coulisse ordinaire donnant l'approximation au dixième de millimètre ; le poids sera déterminé au moyen d'une balance sensible au demi-centigramme.

Quand les échantillons seront de forme irrégulière ou présentant des angles rentrants, on déterminera le volume et par suite la densité apparente au moyen de la différence du poids de l'échantillon dans l'air et dans l'eau. On aura besoin d'enduire préalablement la surface d'un vernis capable d'empêcher l'eau d'entrer. Une mince couche de suif fondu appliquée au pinceau et étendue avec le doigt remplit très bien ce but.

4° *Porosité absolue.* — La porosité absolue sera déduite de la différence entre le poids spécifique et la densité apparente.

5° *Porosité relative ou poids d'eau absorbée dans un temps déterminé.* — La détermination du poids d'eau absorbée se fera sur une série

[1] Grains très fins (0 mm. 2 à 0 mm. 4), grains fins (0 mm. 3 à 0 mm. 8), grains assez fins (0 mm. 5 à 1 mm. 2), grains moyens (1 mm. à 2 mm. 5) grains un peu grossiers (2 mm. à 4 mm.), grains grossiers (3 mm. à 7 mm.) grains très grossiers (5 mm. et au-dessus).

[2] Voir le voluménomètre Le Chatelier Candlot, page 55, chap. XIX.

de trois échantillons au moins, préalablement desséchés soit à l'air libre, soit à l'étuve, à la température de 30 à 40° C. Il convient, autant que possible, d'opérer sur des échantillons entiers et non sur des fragments.

Après dessiccation, les échantillons seront immergés dans l'eau jusqu'à la moitié de leur épaisseur pendant douze heures, puis submergés complètement soit pendant douze heures, trente-six heures, sept jours ou vingt-huit jours [1]

Si les échantillons contiennent une proportion notable de chaux, de magnésie ou de sels solubles, il sera bon de recommencer une ou deux fois l'expérience sur les mêmes échantillons.

La quantité d'eau absorbée, ou porosité relative, devra toujours être calculée en volume, mais on indiquera aussi le p. 100 d'eau en poids.

Dispositions spéciales aux tuiles. — En ce qui concerne les tuiles, le Comité émet le vœu que, comme pour les ardoises de couverture, l'on étudie quelle peut être la quantité d'eau absorbée par 1 mètre carré de tuiles fixées, comme elles le sont réellement dans la pratique, sur un châssis présentant l'inclinaison minimum adoptée pour ces toitures, en soumettant ce châssis à une pluie régulière d'intensité déterminée pendant un temps donné.

6° *Perméabilité.* — *Tuiles.* — L'essai se fera au moins sur trois tuiles entières préalablement immergées pendant quarante-huit heures, comme il a été dit au paragraphe 5. On fixera au moyen de ciment pur, vers le milieu de la face supérieure de chaque tuile, placée horizontalement, un tube en verre de 0 m. 035 de diamètre intérieur et de 0 m. 11 de hauteur. Le tube, fermé à sa partie supérieure par un bouchon en caoutchouc, sera mis en communication avec un réservoir donnant une charge d'eau de 0 m. 10.

On recueillera, au moyen d'un réservoir placé sous la face inférieure, l'eau qui peut traverser chaque tuile.

La perméabilité sera déterminée par le volume d'eau écoulé pendant une heure, après une durée d'expérience de vingt-quatre heures.

8° *Essais de résistance à la gelée.* — L'épreuve de résistance à la gelée devra, autant que possible, porter sur des produits entiers. On pourra, cependant, faire l'essai sur des fragments. Dans ce cas, on devra protéger les parties coupées ou cassées des éprouvettes par un vernis ou une mince couche de suif, dans le but de ne laisser libre à la pénétration de l'eau pendant l'immersion que les seules faces des échantillons ordinairement vues.

Les essais de gélivité normaux, dirigés comme il a été dit pour les pierres naturelles [1], comprendront :

[1] Dans le cas où le temps d'immersion doit dépasser quarante-huit heures, si l'on veut abréger la durée de l'expérience, on peut se servir du projet d'imbibition à l'aide de la cloche pneumatique, tel qu'il est décrit pour les essais des pierres de constructions naturelles.

[1] Dans l'exécution des essais, il faudra tenir compte des détails suivants :

a) On se servira, pour l'immersion, d'eau distillée, prise à la température de + 15 à + 20°, ou, à défaut d'eau distillée, d'eau potable, prise à la même température, qui

a) L'examen des échantillons avec le secours de la loupe, en cherchant à se rendre compte si des gerçures ou des éclatements se sont produits dans ces échantillons soumis à l'action de gels et dégels successifs répétés jusqu'à vingt-cinq fois.

b) La détermination de la perte du poids des échantillons gelés [1].

Il faut employer pour ces essais au moins :

Trois éprouvettes imbibées d'eau par immersion pendant vingt-quatre heures ;

Trois éprouvettes imbibées d'eau à saturation.

Essais mécaniques. — 1° *Résistance à la rupture par écrasement.* — *Briques et matériaux analogues.* — L'essai de résistance à la rupture par écrasement sera fait sur des morceaux de forme à peu près cubique, obtenus pour les briques ordinaires, par exemple, en superposant deux demi-briques et en les reliant par une mince couche de pâte de ciment Portland pur.

Les surfaces de compression seront rendues rigoureusement parallèles par un enduit fait avec une couche de pâte semblable.

Comme pour les pierres de construction naturelles, les essais de résistance à l'écrasement pourront être faits au moyen d'appareils à levier ou au moyen de presses hydrauliques [2].

Les éprouvettes devront être placées entre les plaques de compression, recouvertes d'une feuille de carton mince ; il est utile qu'un des deux plateaux de compression soit mobile dans tous les sens.

Les dimensions des faces portantes seront indiquées dans le procès-verbal d'essai, en même temps que la résistance rapportée au centimètre carré de surface portante.

L'essai portera sur au moins trois éprouvettes du même échantillon.

La moyenne des résultats fournis sera calculée.

n'offre pas d'inconvénient quand on ne tient pas à détermniner la quantité de sels solubles.

b) Les échantillons seront exposés à une température de — 15 à — 20° C.

c) La durée d'exposition au froid sera de quatre heures.

d) Le dégel s'accomplira par immersion complète de chaque échantillon dans de l'eau distillée ou de l'eau potable à la température de + 15 à + 20° (Pour les pierres naturelles, il est prescrit un volume de 500 cm³ d'eau, pour une éprouvette cubique de 7 cm. de côté). Pour les échantillons essayés à état d'imbibition après immersion de vingt-quatre heures, le dégel s'accomplit dans l'air humide et non dans l'eau. Dans l'intervalle qui sépare les gels et dégels successifs, les échantillons sont conservés dans des bocaux fermés pour éviter une trop grande déperdition de l'eau absorbée ; de plus, on a soin, avant de les soumettre à une nouvelle action du froid, de les plonger quelques instants dans l'eau, de manière à leur conserver pendant toute la durée de l'essai, sensiblement le même degré d'imbibition qu'ils avaient au début de l'expérience.

[1] Si les échantillons ont supporté sans détérioration les essais de résistance à la gelée, il y aura lieu de comparer les résistances à la compression et à la flexion de ces échantillons, après nouvelle dessiccation, avec celles d'échantillons de même provenance, soumis aux mêmes efforts après dessiccation, mais sans avoir subi l'action de la gelée.

[2] Les presses généralement employées sont celles d'Amsler-Laffon. Note des traducteurs.

Il sera bon de faire l'essai sur deux séries d'éprouvettes, l'un à l'état desséché, l'autre à l'état d'imbibition, en indiquant le degré d'imbibition.

2° *Résistance à la rupture par flexion. — Briques.* — Les essais de résistance à la rupture par flexion se feront, pour les briques ordinaires, sur des produits entiers posés sur deux couteaux placés à la distance de 0 m. 20, et chargés en leur milieu d'une façon continue jusqu'à rupture.

On indiquera le poids brut qui déterminera la rupture de chaque éprouvette.

Les produits ayant une longueur plus grande que les briques ordinaires (briques à planchers) pourront être essayés avec une portée, entre les deux couteaux d'appui, égale à la portée qu'on leur donne en pratique.

Tuiles. — Les essais de résistance à la rupture par flexion seront faits sur des tuiles entières posées sur deux couteaux, et chargées en leur milieu d'une façon continue jusqu'à rupture.

Lorsque les tuiles n'auront pas un profil rectiligne, on devra établir de petites banquettes transversales horizontales en ciment Portland pur, larges de 1 centimètre, pour recevoir les supports et le couteau médian, dans le but de niveler les ondulations et de répartir les efforts uniformément sur toute sa largeur.

Une de ces banquettes sera placée à l'endroit où, dans la couverture, la tuile doit s'appuyer sur le liteau, et l'autre à l'endroit où elle repose sur la tuile inférieure.

On indiquera la charge qui aura produit la rupture.

Il sera bon de faire l'essai sur des tuiles imbibées d'eau, en indiquant le degré d'imbibition.

3° *Résistance à l'usure par frottement.* — La détermination de la résistance à l'usure par frottement sera faite dans les mêmes conditions que pour les pierres de construction naturelles [1], tant en ce qui concerne la dimension des éprouvettes que pour l'essai proprement dit.

[1] Pour déterminer la résistance à l'usure par frottement, on mesurera la quantité dont s'usent les échantillons lorsque, sous une charge donnée ils subissent le frottement d'un sable normal répandu régulièrement sur une piste circulaire horizontale en fonte, qui se meut avec une vitesse déterminée.

Les échantillons auront comme dimensions : 0 m 06 sur 0 m. 04 de base et une hauteur variable de 0 m. 10 à 0 m. 12 ; ils seront posés deux à deux de part et d'autres de l'axe et sur un même diamètre de la meule, de telle façon que leur centre se trouve sur une circonférence de 0 m. 261 de rayon, la petite dimension étant dirigée perpendiculairement au rayon.

La charge totale sur le plan de frottement sera de 250 gr. par centimètre carré. Le sable normal employé sera obtenu en pilant, puis tamisant du grès quartzeux de Fontainebleau moyennement dur, passant au travers du tamis n° 50 (324 mailles) et retenu complètement sur le tamis n° 200 (4.900 mailles).

La quantité de sable à répandre sur la meule sera de 1 litre par éprouvette et par 1.000 tours de meule.

On fera tourner l'appareil à raison de 1 000 tours par demi-heure et l'on fera subir aux échantillons 4.000 tours de meule. On mesurera la diminution de hauteur de l'échantillon et on déterminera la perte de poids qu'il a subie. La même

4° *Résistance à la rupture par choc.* — Les expériences en cours ne permettent pas encore de fixer des règles pour cet essai.

Ces expériences devront être poursuivies.

5° *Résistance à la rupture par pression intérieure. — Essais spéciaux aux tuyaux.* — Les essais de résistance à la rupture par pression intérieure seront faits soit à l'aide d'une pompe foulante, soit à l'aide d'un accumulateur hydraulique.

L'unité de pression à adopter est le kilogramme par centimètre carré et les nombres, à moins de mention contraire, se rapportent à des pressions effectives.

Les tuyaux à essayer doivent être exactement remplis d'eau. Il importe que la pression y soit produite progressivement et sans à-coup. Le manomètre doit accuser, sans risque d'erreur, la pression qui s'exerce dans le tuyau même.

L'essai pourra être fait soit sur un tuyau isolé, soit sur plusieurs tuyaux assemblés.

Les joints de fermeture des extrémités des tuyaux doivent être disposés de manière à ne pas fuir et faits de telle façon que leur serrage n'amène pas une rupture prématurée des pièces soumises à l'essai.

Le comité émet le vœu que les essais en cours pour trouver un dispositif commode de fermeture des bouts des tuyaux soient poursuivis.

Essais chimiques. — 1° *Recherche de la chaux et de la magnésie.* — Dans le but de déterminer s'il existe dans les terres cuites de la chaux ou de la magnésie caustique, on immergera cinq échantillons pendant trois heures dans l'eau bouillante, et on observera si, dans ces circonstances, il s'est produit des exfoliations.

2° *Détermination des sels solubles.* — Pour déterminer la proportion de sels solubles que peut contenir une terre cuite, on prendra cinq échantillons choisis de préférence dans le milieu des terres cuites, et on les pulvérisera de manière à les faire passer entièrement par le tamis de 900 mailles. On prendra 25 gr. de la poudre ainsi obtenue que l'on fera bouillir pendant une heure dans 250 gr. d'eau distillée, en remplaçant l'eau évaporée. Après filtration, on évaporera à siccité et pèsera le résidu obtenu.

constatation sera faite au cours de l'essai après 1.000, 2.000 et 3.000 tours. On pourra retourner l'échantillon bout pour bout après 2.000 tours de meule, afin de comparer les résultats obtenus sur la face inférieure et la face supérieure.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE XIX

Chaux, mortiers, ciments et plâtre

CHAPITRE XX

Produits céramiques

CHAPITRE XXI

Verres et glaçures

CHAPITRE XXII

Sucre de betterave

CHAPITRE XXIII

Sucre de canne

CHAPITRE XXIV

Amidon — Dextrine — Glucose

APPENDICE

CHAPITRE XXV

Bière

CHAPITRE XXVI

Vin

CHAPITRE XXVII

Cidre et poiré

CHAPITRE XXVIII

Alcool et levure pressée

CHAPITRE XXIX

Vinaigre, acide acétique, acétates, esprit de bois

Supplément au tome II

ERRATA DU TOME III

Fascicule II

Page 272. — 13e ligne, au lieu de : *nomal*, lire : *normal*.
» 29e ligne, au lieu de : *acool*, lire : *alcool*.
Page 416. — 41e ligne, au lieu de : *tube de 200 mm.*, lire : *tube de 400 mm.*

Fascicule III

Page 555. — 15e ligne, au lieu de : *aéromètre*, lire : *aréomètre*.
Page 583. — 30e ligne, au lieu de : *picomètre*, lire : *picnomètre*.
Page 596. — 9e ligne, au lieu de : *de la bière essayée*, lire : *du vin essayé*.
Page 598. — 5e ligne, au lieu de : *25 cm³*, lire : *15 cm³*.
Page 614. — 16e ligne, au lieu de : *17 gr. 02*, lire : *17 gr. 20*.
Page 619. — 16e ligne, au lieu de : *25 à 20 mm.*, lire : *20 à 25 mm.*
Page 620. — Légende, lire : *nécessaire acidimétrique Dujardin*.
Page 623. — 7e ligne, au lieu de : *acdité*, lire : *acidité*.
Page 627. — Légende, au lieu de : *Ross*, lire : *Roos*.
Page 666. — 8e ligne, au lieu de : *Fleurien*, lire : *Fleurieu*.
» 13e ligne id. id. id.
Page 774. — 17e ligne, au lieu de : (*voir page*, lire : (*voir page 787*).

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

TRAITÉ COMPLET

D'ANALYSE CHIMIQUE

APPLIQUÉE AUX

ESSAIS INDUSTRIELS

PAR

J. POST
PROFESSEUR HONORAIRE A L'UNIVERSITÉ DE GOETTINGUE

B. NEUMANN
PROFESSEUR A LA TECHNISCHE HOCHSCHULE DE DARMSTADT

Avec la collaboration de nombreux chimistes et spécialistes

DEUXIÈME ÉDITION FRANÇAISE ENTIÈREMENT REFONDUE

Traduite d'après la troisième édition allemande et augmentée de nombreuses additions

Par le Dr L. GAUTIER

TOME SECOND. — PREMIER FASCICULE

CHAUX. — MORTIERS ET CIMENTS. — PLATRE. — PRODUITS CÉRAMIQUES VERRE ET GLAÇURES

Avec 99 figures dans le texte

PARIS
LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN ET FILS
LIBRAIRES DE S. M. LE ROI DE SUÈDE
6, RUE DE LA SORBONNE, 6

1908

TRAITÉ COMPLET
D'ANALYSE CHIMIQUE
APPLIQUÉE AUX
ESSAIS INDUSTRIELS

PAR

J. POST
PROFESSEUR HONORAIRE A L'UNIVERSITÉ DE GŒTTINGUE

B. NEUMANN
PROFESSEUR A LA TECHNISCHE HOCHSCHULE DE DARMSTADT

Avec la collaboration de nombreux chimistes et spécialistes

DEUXIÈME ÉDITION FRANÇAISE ENTIÈREMENT REFONDUE

Traduite d'après la troisième édition allemande et augmentée de nombreuses additions

PAR

G. CHENU
INGÉNIEUR E. P. C.

M. PELLET
INGÉNIEUR I. N. A.

Licenciés ès-sciences

TOME SECOND. — DEUXIÈME FASCICULE

SUCRE DE BETTERAVE. — SUCRE DE CANNE. — AMIDON ET FÉCULE DEXTRINE. — GLUCOSE. — DOCUMENTS OFFICIELS CONCERNANT LES PRODUITS ALIMENTAIRES SUCRÉS

Avec 120 figures dans le texte

PARIS
LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN ET FILS
LIBRAIRES DE S. M. LE ROI DE SUÈDE
6, RUE DE LA SORBONNE, 6
1910

AVIS DES ÉDITEURS

La deuxième édition française, entièrement refondue, du *Traité d'analyse chimique appliquée aux essais industriels* de J. Post et B. Neumann comprendra trois volumes grand in-8° d'environ 1000 pages chacun, avec de nombreuses figures ; elle sera publiée en neuf fascicules se vendant séparément et renfermant, autant que possible, un groupe d'industries ayant entre elles certaines analogies. Chaque chapitre est soigneusement revu et complété ; il ne s'agit donc pas d'une simple traduction, mais d'une édition complètement mise à jour. Les additions que les traducteurs ont cru devoir introduire sont intercalées entre crochets.

Le *tome premier* contiendra :

Premier fascicule

1. Eau et eaux résiduaires . . . Dr *J. H. Vogel.*
2. Combustibles. . . . Dr *H. Langbein.*
3. Pyrométrie . . . . Dr *B. Neumann.*
4. Gaz des fumées, gaz de chauffage, gaz des moteurs et gaz des mines . . . Dr *B. Neumann.*

Paru, prix 6 fr. 50.

Deuxième fascicule

5. Gaz d'éclairage . . . Dr *J. Becker.*
6. Carbure de calcium et acétylène . . . . Dr *J. H. Vogel.*
7. Pétrole, huiles de goudron, paraffine, cire minérale, huiles de graissage, asphalte . Dr *C. Engler* et *L. Ubbelohde.*
8. Graisses et huiles, glycérine, bougies, savons Dr *W. Fahrion.*

Paru, prix 10 fr.

Troisième fascicule

9. Fer . . . . . . Prof. *A. Ledebur.*
10. Métaux autres que le fer Dr *B. Neumann.*

Paru, prix 8 fr. 50.

Quatrième fascicule

11. Sels métalliques. . . Dr *B. Neumann.*
11 *bis.* Métallographie microscopique . . . . Dr *P. Goerens.*
12. Acides inorganiques . Dr *Benedict.*
13. Soude . . . . . . Dr *W. Kolb.*
14. Sels potassiques. . . Dr *Bokemüller*
15. Potasse et salpêtre . . Dr *E. Schaefer.*
16. Brome . . . . . Dr *Bokemüller.*
17. Chlore et chlorure de chaux . . . . . Dr *W. Kolb.*
18. Sulfure de sodium, antichlore, alumine, sulfate d'aluminium . . Dr *W. Kolb.*

18 fr.

Le *tome second* contiendra :

Premier fascicule

19. Chaux, mortiers, ciments et plâtre. . . }
20. Poteries . . . . . } Professeurs *H. Seger.* et *E. Kramer.*
21. Verre et glaçures. . . }

Paru, prix 6 fr.

Deuxième fascicule

22. Sucre de betterave . . Dr *R. Frühling.*
23. Sucre de canne . . . *M. Pellet* et *G. Chenu.*
24. Amidon et fécule, dextrine, glucose . . . Dr *E. Parow.*

Paru, prix 8 fr.

Troisième fascicule

25. Bière . . . . . . Drs *H. Vogel* et *C. Bleisch.*
26. Vin . . . . Dr *B. Kulisch.*
27. Cidre et poiré. . . . *M. Pellet* et *G. Chenu.*
28. Alcool . . . . . . Dr *H. Hanow.*
29. Vinaigre et esprit de bois . . . . . . Dr *F. Rothenbach.*

13 fr.

Le *tome troisième* contiendra :

Premier fascicule

30. Engrais commerciaux et fumiers . . . . . Dr *P. Wagner.*
31. Terre arable et produits agricoles. . . . . Dr *P. Wagner.*
32. Air . . . . Dr *Ch. Nussbaum.*
33. Huiles volatiles . . . Dr *J. Helle.*
34. Cuir et matières tannantes . . . . . Dr *W. Philip.*
35. Colle . . . . . . Dr *R. Kissling.*
36. Tabac . . . . . . Dr *R. Kissling.*
37. Caoutchouc et gutta-percha . . . . . Dr *Ed. Herbst.*
38. Matières explosives et allumettes . . . . Dr *H. Kast.*

15 fr.

Deuxième fascicule

39. Goudron de houille . . Dr *G. Schultz.*
40. Matières colorantes et industries qui s'y rattachent . . . . . Dr *G. Schultz.*

15 fr.

Extrait du Catalogue des publications de la Librairie Scientifique A. HERMANN et Fils

6, Rue de la Sorbonne, Paris-Ve.

Henri Poincaré. *Leçons sur les hypothèses cosmogoniques*, 1913 . 12 »

Laville. *Guide du Géologue dans le Tertiaire parisien*, avec 10 pl. . 2 50

P. Duhem. *Thermodynamique et chimie*. Leçons élémentaires. 2e édition. Gr. in-8, xii-580 pages, 1910. . . . . 16 »

W. Nernst. *Traité de chimie générale*, traduit sur la 5e édition allemande de la *Theoretische Chemie*, par A. Corvisy. 2 vol. in-8, avec nombreuses figures. 1911-12 . . . . 22 »

Le Chatelier. *Leçons sur le carbone, la combustion, les lois chimiques*. Gr. in-8, 1909. . . . . 12 »

Manville (O.). *Les découvertes modernes en physique*. 2e édition, 1909. 8 »

Ladenburg (A.). *Histoire du développement de la chimie depuis Lavoisier jusqu'à nos jours*, trad. A. Corvisy. 2e édition française avec supplément, par A. Colson, 1911 . . . . 17 »

Van't Hoff. *Leçons de chimie physique*. 3 vol. avec portrait . . . . 23 »

Van't Hoff. *La chimie physique et ses applications* 3 50

J. Geikie. *Traité pratique de géologie*, trad. Lemoine, 1910, relié . . 56 »

Rouse Ball. *Récréations mathématiques*, trad. Fitz-Patrick. 3 vol. 1907-10. . . . . 55 »

Houard (J.). *Les zoocécidies des plantes d'Europe*. 2 vol., 1909 . . 45 »

Chwolson. Trad. Davaux. *Traité de physique*. 4 vol. (voir prospectus spécial). Tomes I, II, III_{1-3}, IV_{1-2} . . . . 152 »

Paul Lemoine. *Géologie du Bassin de Paris*. 1912, gr. in-8 relié avec nombreuses planches . . . . 55 »

Naumann. *Iconographie des oiseaux d'Europe et de leurs œufs*. 4 vol. in-folio avec 414 pl. coloriées et texte explicatif . . . . 75 »

Gandoger. *Novus conspectus floræ Europæ*. Gr. in-8, 1910 . . . . 20 »

Post et Neumann. *Traité complet d'analyse chimique appliquee aux essais industriels*. 3 vol. 1907-1912 . . . . 100 »

Svante Arrhénius. *Conférences sur quelques Thèmes choisis de la Chimie physique*. . . . . 3 »

Urbain. *Introduction à l'étude de la spectrochimie*. 1911. . . . . 10 »

Borel (E.). *Eléments de la Théorie des probabilités*. 2e édit 1910 . . 6 »

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

TRAITÉ COMPLET

D'ANALYSE CHIMIQUE

APPLIQUÉE AUX

ESSAIS INDUSTRIELS

PAR

J. POST
PROFESSEUR HONORAIRE A L'UNIVERSITÉ DE GŒTTINGUE

B. NEUMANN
PROFESSEUR A LA TECHNISCHE HOCHSCHULE DE DARMSTADT

Avec la collaboration de nombreux chimistes et spécialistes

DEUXIÈME ÉDITION FRANÇAISE ENTIÈREMENT REFONDUE

Traduite d'après la troisième édition allemande et augmentée de nombreuses additions

PAR

G. CHENU
INGÉNIEUR E. P. C.

M. PELLET
INGÉNIEUR I. N. A.

Licenciés ès-sciences

TOME SECOND. — TROISIÈME FASCICULE

BIÈRE. — VIN. — CIDRE ET POIRÉ. — ALCOOL ET LEVURE PRESSÉE VINAIGRE ET ESPRIT DE BOIS. — SUPPLÉMENT AU TOME II

Avec 85 figures dans le texte

PARIS
LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN ET FILS
LIBRAIRES DE S. M. LE ROI DE SUÈDE
6, RUE DE LA SORBONNE, 6

1910

AVIS DES ÉDITEURS

La deuxième édition française, entièrement refondue, du *Traité d'analyse chimique appliquée aux essais industriels* de J. Post et B. Neumann comprendra trois volumes grand in-8° d'environ 1000 pages chacun, avec de nombreuses figures ; elle sera publiée en neuf fascicules se vendant séparément et renfermant, autant que possible, un groupe d'industries ayant entre elles certaines analogies. Chaque chapitre est soigneusement revu et complété ; il ne s'agit donc pas d'une simple traduction, mais d'une édition complètement mise à jour. Les additions que les traducteurs ont cru devoir introduire sont intercalées entre crochets.

Le *tome premier* contiendra :

Premier fascicule

1. Eau et eaux résiduaires . . . Dr *J. H. Vogel.*
2. Combustibles. . . . Dr *H. Langbein.*
3. Pyrométrie . . . . Dr *B. Neumann.*
4. Gaz des fumées, gaz de chauffage, gaz des moteurs et gaz des mines . . . Dr *B. Neumann.*

Paru, prix 6 fr. 50.

Deuxième fascicule

5. Gaz d'éclairage . . . Dr *J. Becker.*
6. Carbure de calcium et acétylène . . . . Dr *J. H. Vogel.*
7. Pétrole, huiles de goudron, paraffine, cire minérale, huiles de graissage, asphalte . Dr *C. Engler* et *L. Ubbelohde.*
8. Graisses et huiles, glycérine, bougies, savons Dr *W. Fahrion.*

Paru, prix 10 fr.

Troisième fascicule

9. Fer . . . . Prof. *A. Ledebur.*
10. Métaux autres que le fer Dr *B. Neumann.*

Paru, prix 8 fr. 50.

Quatrième fascicule

11. Sels métalliques. . . Dr *B. Neumann.*
11 *bis.* Métallographie microscopique . . . . Dr *P. Goerens.*
12. Acides inorganiques . Dr *Benedict.*
13. Soude . . . . . . Dr *W. Kolb.*
14. Sels potassiques. . . Dr *Bokemüller.*
15. Potasse et salpêtre . . Dr *E. Schaefer.*
16. Brome . . . . . . Dr *Bokemüller.*
17. Chlore et chlorure de chaux . . . . . Dr *W. Kolb.*
18. Sulfure de sodium, antichlore, alumine, sulfate d'aluminium . . Dr *W. Kolb.*

18 fr.

Le *tome second* contiendra :

Premier fascicule

19. Chaux, mortiers, ciments et plâtre. . . Professeurs *H. Seger* et *E. Kramer.*
20. Poteries . . . . .
21. Verre et glaçures. . .

Paru, prix 6 fr.

Deuxième fascicule

22. Sucre de betterave . . Dr *R. Frühling.*
23. Sucre de canne . . . *M. Pellet* et *G. Chenu.*
24. Amidon et fécule, dextrine, glucose . . . Dr *R. Parow.*

Paru, prix 8 fr.

Troisième fascicule

25. Bière . . . . . . Drs *H. Vogel* et *C. Bleisch.*
26. Vin . . . . Dr *B. Kulisch.*
27. Cidre et poiré. . . . *M. Pellet* et *G. Chenu.*
28. Alcool . . . . . . Dr *H. Hanow.*
29. Vinaigre et esprit de bois . . . . . . Dr *F. Rothenbach.*

13 fr.

Le *tome troisième* contiendra :

Premier fascicule

30. Engrais commerciaux et fumiers . . . . . Dr *P. Wagner.*
31. Terre arable et produits agricoles. . . . . Dr *P. Wagner.*
32. Air . . . . Dr *Ch. Nussbaum.*
33. Huiles volatiles . . . Dr *J. Helle.*
34. Cuir et matières tannantes . . . . . Dr *M. Philip.*
35. Colle . . . . . . Dr *R. Kissling.*
36. Tabac . . . . . . Dr *R. Kissling.*
37. Caoutchouc et gutta-percha . . . . . . Dr *Ed. Herbst.*
38. Matières explosives et allumettes . . . . Dr *H. Kast.*

15 fr.

Deuxième fascicule

39. Goudron de houille . . Dr *G. Schultz.*
40. Matières colorantes et industries qui s'y rattachent . . . . . Dr *G. Schultz.*

15 fr.

